

**ANALYTIK,
VERTEILUNG UND VERHALTEN DES FLUORS**
am Beispiel ausgewählter Gesteine und Minerale
aus Ostbayern

ABBAS FARZANEH

1979

ANALYTIK, VERTEILUNG UND VERHALTEN DES FLUORS
am Beispiel ausgewählter Gesteine und Minerale
aus Ostbayern

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DES

FACHBEREICHS GEOWISSENSCHAFTEN

DER

LUDWIG - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT

MÜNCHEN

VORGELEGT VON

ABBAS FARZANEH

MÜNCHEN 1979

1. Berichterstatter: Prof.Dr.G. Troll
 2. Berichterstatter: Prof.Dr.H.G. Huckenholz
- Tag der mündlichen Prüfung: 24.7.1979



V O R W O R T

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1975 bis 1979. Herrn Prof. Dr. G. TROLL möchte ich für die Themastellung, die Übertragung der Arbeit, für die gemeinsamen Geländebegehungen und das stets entgegengebrachte Interesse sowie die Diskussionen meinen besonderen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H.G. HUCKENHOLZ danke ich für die uneingeschränkte Erlaubnis zur Benützung aller Institutseinrichtungen sowie die Diskussionen über das geochemische Verhalten des Fluors insbesondere bei Basalten.

Mein Dank gilt auch allen meinen Kollegen und den Mitarbeitern des Instituts.

Nicht zuletzt gilt mein herzlicher Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügungstellung des Induktionsofens und des Potentiometers.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551922_0037

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Geochemie des Fluors	1
2. Quantitative Bestimmungsmethoden des Fluors in Silikaten	3
2.1. Naß-chemische Bestimmungsmethoden des Fluors	3
3. Ziel der Arbeit	6
4. Probenahme, Probeaufbereitung und Mineral- trennung	8
4.1. Probenahme	8
4.1.1. Festgesteine	8
4.1.2. Zersatzgruse	8
4.2. Aufbereitung	8
4.2.1. Festgesteine	8
4.2.2. Zersatzgruse	8
4.3. Mineraltrennung	8
4.3.1. Biotittrennung vom Festgestein	8
4.3.2. Biotittrennung von Zersatzgrusen	9
5. Analytik	10
5.1. Pyrohydrolyse	10
5.2. Fluoridmessung	11
5.2.1. Ionenselektive Elektroden	12
5.2.2. Ionenselektive Fluoridelektrode	13
5.2.2.1. Aufbau	13
5.2.2.2. Eigenschaften	14
5.2.3. Fluorid-Konzentrationsbestimmung mit ionen- selektiver Fluorid-Einstabmeßelektrode	15
5.2.3.1. Eichkurve	15
5.2.3.2. Ermittlung der Elektrodensteilheit	15
5.2.3.3. Nachweisgrenze	17
5.2.3.4. Puffer-Ionenstärke-Einsteller-Lösung	17
5.2.3.5. Stabilisierungszeit des Elektrodenpotentials	19
5.3. Probenvorbereitung und Fluoridgehalts- bestimmung	20
5.3.1. Probenvorbereitung	20

	Seite
5.3.2. Fluorid-Konzentrationsbestimmung	20
5.3.2.1. Konzentrationsbestimmung mittels Eich- kurve	20
5.3.2.2.1. Die Berechnung des Fluoridgehalts	23
5.3.2.3. Überprüfung der Präzision der entwickelten Methode	24
6. Fluorgehalte der Gesteine und Minerale	28
6.1. Fluorgehalte der Gesteine	28
6.1.1. Fluorgehalte der Alkalibasalte	28
6.1.2. Fluorgehalte der saueren bis intermediären Magmatite	35
6.1.3. Fluorgehalte der saueren Metamorphite	44
6.1.4. Fluorgehalte der basischen Metamorphite	51
6.1.5. Fluorkonzentration in verwitterten Magma- titen und Metamorphiten	52
6.2. Fluorgehalte der Minerale	56
6.2.1. Fluorgehalte der Biotite von Magmatiten	56
6.2.2. Fluorgehalte der Biotite von Metamorphiten	63
6.2.3. Fluorverteilung in koexistierenden Biotit- Hornblende-Paare	65
6.2.4. Zusammenhang zwischen Fluor und anderen chemischen Hauptelementen in Biotiten der Magmatite und Metamorphite	67
7. Experimentelle Untersuchungen	75
7.1. Untersuchungen der Fluorabgabe in wässrigem Milieu	75
7.2. Untersuchung der Fluorabgabe durch trockenes Erhitzen der Minerale	83
8. Danksagung	88
9. Zusammenfassung der Ergebnisse	88
9.1. Zur Analytik	88
9.2. Fluor in Alkalibasalten	89
9.3. Fluor in Graniten und granitoider Magmatiten	89
9.3. Fluor in saueren Metamorphiten	90
9.4. Fluor in basischen Metamorphiten	91
9.5. Fluor in verwitterten Magmatiten und Meta- morphiten	91
9.6. Fluor in Biotiten	91

	Seite
9.7. Fluorabgabe im wässrigen Milieu und durch trockenes Erhitzen der fluorhaltigen Minerale	92
10. Literaturverzeichnis	94
11. Probenliste	102
11.1. Sauere bis intermediäre Magmatite	102
11.2. Verwitterungen und Zersatzgruse von saueren und intermediären Magmatiten	107
11.3. Sauere Metamorphite	110
11.4. Verwitterungen und Zersatzgruse von saueren Metamorphiten	116
11.5. Basische Metamorphite	118
11.6. Basische Magmatite	119

1. Einleitung

1.1. Geochemie des Fluors

Das Fluor ist mit der Ordnungszahl 9 und dem Atomgewicht 18,9984 das leichteste Element der 7. Hauptgruppe des Periodensystems (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^5$). Mit einer Elektronegativität von 4 (PAULING, 1960) ist es chemisch das reaktionsfähigste aller Elemente. Da das Fluor das starke Bestreben hat, sein L-Oktett aufzufüllen, tritt es in Mineralen im allgemeinen in Form von Fluoridionen auf. Das Auftreten in Form von Fluoroanionen z.B. als BF_4^- oder SiF_6^{2-} ist im wesentlichen auf vulkanischen Ursprung beschränkt.

Der effektive Ionenradius des Fluoridions wurde von WASASTJERNA (1923) zu 1,33 Å und von PAULING (1927) zu 1,36 Å bestimmt. Die neueste Bestimmung von wirksamen Ionenradien von SHANNON & PREWITT (1969: Tabelle 1) sowie von WHITTAKER & MUNTUS (1970: Tabelle 1) berücksichtigt die Koordination von Kationen und Anionen.

Tabelle 1: Effektiver Ionenradius des Fluoridions für verschiedene Koordinationszahlen

Koordinationszahl	Radius von F^- (Å)	
	SHANNON & PREWITT	WHITTAKER & MUNTUS
II	1,285	1,21
III	1,30	1,22
IV	1,31	1,23
VI	1,33	1,25

Wegen der ähnlichen Ionenradien von F^- (1,33 Å) und OH^- (1,40 Å), sowie der gleichen Ladung kann F^- durch OH^- -Ionen und umgekehrt in Kristallstrukturen ersetzt werden. Fluor kann auch Sauerstoffionen (Ionenradius = 1,32 Å) ersetzen z.B. im Titanit den 5. nicht an Si gebundenen Sauerstoff. Soweit OH^- -Ionen dazu dienen, Zwischenräume auszufüllen und Ladungen auszugleichen

z.B. in Amphibolen und Glimmer werden vollständige feste Lösungen zwischen den OH^- - und F^- -Endgliedern beobachtet. So kann z.B. reines (F)-Phlogopit bei Normaldruck synthetisiert werden. Dieser Glimmer zeigt eine wesentlich höhere thermische Stabilität, (bis über 1345 °C) als (OH)-Phlogopit, (770 °C) (VAN VALKENBURG & PIKE, 1952; YODER & EUGSTER, 1954). TROLL & GILBERT (1972) fanden das Tremolit weniger Fluor aus der Dampfphase bindet, als Phlogopit. Sie synthetisierten unter gleichen Bedingungen Phlogopit mit einem Gehalt von $\text{F}_{95}(\text{OH})_5$ und Tremolit mit einem Gehalt von nur $\text{F}_{55}(\text{OH})_{45}$.

Das Fluor besitzt lithophilen Charakter und kommt also in silikatischen Mineralen der Erdkruste vor. Es steht an der 13. Stelle der Häufigkeitstabelle der Elemente (CLARKE-WERT $\sim$ 800 ppm). Von besonderer Bedeutung für die Geochemie des Fluors ist seine Fähigkeit, viele leichtlösliche und leichtflüchtige Verbindungen zu bilden. Die geochemische Bedeutung des Fluors wurde ziemlich spät erkannt. Erst im Jahre 1913 stellte GAUTIER fest, daß das Fluor ein charakteristischer Bestandteil aller Gesteine sei. Ein Aufschwung in der Geochemie des Fluors kam, als WILLARD & WINTER (1933) die Destillationsmethode zur Trennung des Fluors veröffentlichten. Die Bestimmung der Fluorspuren reicht von Fluorbestimmungen, in Pflanzen, Böden, Mineralen, Erzen, Gesteinen, Wasser und Luft über chemisch-technische Produkte, z.B. in Gläsern, Zement, Schlacken, Düngemittel und vielen anderen bis hin zu Human-, Tier- und Zahnmedizin. Das Fluor wird im Ablauf der magmatischen Differentiation weitgehend in fluiden Restmagma angereichert (WYLLIE & TUTTLE, 1961; KOSTER VAN GROOS & WYLLIE, 1968). Unter intrusiven Bedingungen kann der größte Teil des zu verfügbaren Fluors in Glimmer und Amphibolen eingebaut werden. Allerdings ist das Fluor teilweise an Apatit gebunden. In Ultrabasiten ist Apatit im allgemeinen der Hauptträger des Fluors.

2. Quantitative Bestimmungsmethoden des Fluors in Silikaten

Das Fluor kann durch physikalische und chemische Meßmethoden analysiert werden. Als physikalische Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen wurde bisher hauptsächlich die Emissions-spektrographie angewandt. Die Nachweisgrenze der emissions-spektrographischen Bestimmung liegt zwischen 400 und 500 ppm (TAKAGI & NAKAMURA, 1962; HESHMAT-CHAABAN & TRICHE, 1974). Deshalb ist diese Methode zur Fluoridspurenbestimmung nicht geeignet.

2.1. Naß-chemische Bestimmungsmethoden des Fluors

Naß-chemisch können die Fluorgehalte über 1% gravimetrisch, die Fluorspuren jedoch titrimetrisch, potentiometrisch, kolorimetrisch, photometrisch oder mit der Fluoridelektrode bestimmt werden. Dazu muß das Fluor in Lösung gebracht werden. Das kann geschehen:

1. durch Säureaufschluß
2. durch Schmelzaufschluß
3. durch Pyrolyse

Auf Grund der starken Komplexbildungsfähigkeit des Fluors mit Metallionen muß bei der Silikatanalyse das Fluor von störenden Begleitungen abgetrennt werden. Zur Fluorabtrennung entwickelten WILLARD & WINTER(1933) eine Wasserdampfdestillationsmethode. Damit wird das Fluor im stark saueren Milieu in Anwesenheit von Kieselsäure als H_2SiF_6 bzw. HF verflüchtigt und in NaOH-Lösung aufgefangen (Abb. 1).

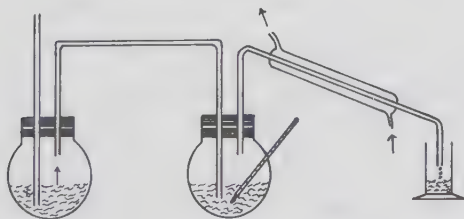


Abb. 1: Schematische Darstellung des Wasserdampfdestillationsapparats zur Trennung des Fluoridions.

Seit einigen Jahren sind ionenselektive Fluoridelektroden entwickelt worden, die die Fluoridbestimmungen in sehr kurzen Zeiten ermöglichen. Da die Elektrode nur freie Fluoridionen anzeigt, so muß das Fluoridion nicht komplexiert vorliegen. In der alkalischen Aufschlußlösung sind die Fluoridionen an Kationen wie Al^{3+} , Fe^{3+} usw. komplex gebunden. Um das Fluoridion über eine Verdrängungsreaktion freizusetzen, muß der Aufschlußlösung ein Komplexmierungsmittel zugesetzt werden, das noch stärkere Komplexe mit den beteiligten Kationen bildet als das Fluor (TROLL et. al., 1977). Danach kann mit der Fluoridelektrode der Gesamtfluoridgehalt bestimmt werden.

Tabelle 2: Chronologische Literaturübersicht über die wichtigsten naß-chemischen Bestimmungsmethoden

Jahr	Autor und Bestimmungsverfahren
1911	STARCK: Lösliche Fluorverbindungen, gravimetrisch als CaF_2
1912	BIDTEL: Aufschluß, gravimetrisch als CaF_2
1924	SCOTT: Aufschluß, Titration mit Eisenchlorid
1926	DE BOER & BASART: Aufschluß, photometrisch mit Zirkon-Alizarin S
1932	ALLEN & FURMAN: Lösliche Fluoride, gravimetrisch als Triphenylzinnfluorid
1933	WILLARD & WINTER: Aufschluß, Destillation, Titration mit Thoriumnitrat
1946	WILLIAMS: Aufschluß, Destillation, Titration mit Thoriumnitrat
1950	ERLER: Lösliche Fluoride, Destillation, photometrisch mit Fe^{3+} Bromidkomplex
1950	KORITNIG: Aufschluß, Destillation, kolorimetrisch mit Peroxytitansäure
1951	RICKARD et. al.: Pyrolyse, kolorimetrisch mit Eisen-salicylat
1954	MEGRELIAN: Wässrige Lösungen, Destillation, spektral-photometrisch mit Zirkon-Eriochrom-Cyanin R
1954	WARF et. al.: Pyrohydrolyse, Titration mit NaOH
1955	SMITH & PARKS: Aufschluß, Destillation, Titration mit Thoriumnitrat
1955	GRIMALDI et. al.: Aufschluß, Destillation, kolorimetrisch mit Thoron
1958	ADAMS & WILLIAMS: Pyrohydrolyse, Titration mit Thoriumnitrat
1958	BERTOLACINI & BARNEY: Aufschluß, Destillation, kolorimetrisch mit Chloranilat
1959	FOX & JACKSON: Aufschluß, Destillation, Titration mit Thoriumnitrat

Tabelle 2: (Fortsetzung)

1962	HÜBNER: Aufschluß, Destillation, photometrisch mit Aurintrikarbonsäure
1963	FRÖHLICH: Pyrolyse, Destillation, Titration mit Thoriumnitrat
1964	GILLBERG: Aufschluß, Destillation, Titration mit Zirkonylnitrat
1964	SEEL et. al.: Abtrennung als HF, Bestimmung als CaF_2 , Destillation, Titration mit Kaliumrhodanid
1965	LEHMANN et. al.: Pyrohydrolyse, Destillation, photometrisch mit Lanthannitrat
1967	HUANG & JACKSON: Aufschluß, Destillation, kolorimetrisch mit Zirkon-Eriochrom-Cyanin R
1967	LOREC: Pyrohydrolyse, Titration mit Thoriumnitrat
1967	SHAPIRO: Mikrodestillation als H_2SiF_6 , photometrisch indirekt mit Natriummolybdat
1968	BLOXAM: Pyrohydrolyse, photometrisch mit Cernitrat
1968	STÜBER et. al.: Aufschluß, photometrisch mit Zirkon-Eriochrom-Cyanin R
1968	VAN LOON: Aufschluß, Fluoridelektrode
1970	FICKLIN: Aufschluß, Fluoridelektrode
1971	POUGET: Aufschluß, Fluoridelektrode
1971	VGENOPOULOS: Aufschluß, Destillation, Titration mit Kaliumphosphat.3-Hydrat
1972	CLARK BAST: Aufschluß, Fluoridelektrode
1972	RECHENBERG: Aufschluß, Destillation, photometrisch mit Lanthannitrat
1973	KESLER: Aufschluß, Fluoridelektrode
1974	SCHULZE: Aufschluß, Destillation, photometrisch mit Zirkon-Eriochrom-Cyanin R
1975	PHUPHATANA et. al.: Aufschluß, Fluoridelektrode
1975	HETMAN: Pyrohydrolyse, Potentiometrie
1975	KLUGER et. al.: Aufschluß, Fluoridelektrode
1976	FUGE: Aufschluß, photometrisch mit Zirkonylchlorid
1977	TROLL et. al.: Aufschluß, Fluoridelektrode
1977	FARZANEH & TROLL: Pyrohydrolyse, Fluoridelektrode
1978	ACKERMANN: Aufschluß, Destillation, Fluoridelektrode

3. Ziel der Arbeit

Obwohl umfangreiche chemische Analysen der Gesteine und Silikatminerale vorliegen, ist ein Mangel an Fluorspurenbestimmungen ersichtlich. Diese Tatsache wird von vielen Wissenschaftlern beklagt. Im folgenden werden Passagen aus einigen Arbeiten zitiert:

HÜBNER(1962: Seite 264)

"Die einschlägige Literatur bietet nur wenig brauchbare Verfahren, die unseren heutigen Anforderungen genügen. Darin ist auch der Grund zu suchen, weshalb nur äußerst lückenhafte Angaben über die Fluorgehalte in Gesteinen und Mineralien vorliegen".

WINTER(1967: Seite 42)

"Um die naßchemische Analyse zu vervollständigen, wäre namentlich beim Biotit noch die exakte F-Bestimmung notwendig gewesen. Hierzu fehlten jedoch sowohl Apparate als auch nötige Erfahrung. Eine kolorimetrische Bestimmung, die auf der Entfärbung des gelben Peroxytitanyl-Ions beruht, erwies sich als zu unempfindlich und zu ungenau".

VGENOPOULOS(1971: Seite 362)

"Bis heute ist ein sehr umfangreiches Datenmaterial an chemischen Analysen silikatischer Gesteine und Mineralien veröffentlicht worden. Auffällig ist jedoch das häufige Fehlen von Angaben über den Fluorgehalt, obwohl eine recht umfangreiche Literatur über quantitative Fluorbestimmung vorliegt. Im Falle der Silikate ist es offenbar schwierig, Fluor vollkommen in Lösung zu bringen und ferner der Einfluß von Störionen bei der Bestimmung des Fluors auszuschalten".

KORITNIG(1972: Seite 9-M-1)

"Data concerning the abundance of fluorine in metamorphic rocks are rare and do not represent all important metamorphic rock types".

SCHULZE(1974: Seite 9)

"Ein genereller Mangel an Fluorbestimmungen findet sich bei metamorphen Gesteinen. Wie sich die Fluorgehalte vom Ausgangsgestein beim Durchlaufen der Faziestypen der Regionalmetamorphose ändern, ist wenig oder gar nicht bekannt. Die aus der Literatur verfügbaren Daten sind gering und streuen so stark, daß keine Mittelwerte für einzelne metamorphe Gesteinstypen angegeben werden können. Fluorbestimmungen in Granuliten sind gar nicht veröffentlicht".

Über die Fluorgehalte der Gesteine Mitteleuropas liegen sehr wenig Literaturdaten vor. Fluorgehalte von Gesteinen und Sil-

katmineralen Ostbayerns sind unseres Wissens nicht veröffentlicht. Wegen der Vielfalt seiner magmatischen und metamorphen Gesteinen in diesem Gebiet bietet es sich als ideales Objekt zur Untersuchung der Fluorverteilung an.

Um sehr geringe Fluorgehalte bestimmen zu können, fehlte ein analytisches Verfahren, das störungsfreie, schnelle und präzise Fluorbestimmungen gestattet. Daher wurde eine Methode zur Fluoridbestimmung entwickelt. Ihre Präzision wurde durch Einsatz von internationalen Referenzproben überprüft. Zur Untersuchung kamen die Alkalibasalte der Oberpfalz und Oberfrankens sowie Granite und verschiedene Metamorphite aus dem Bayerischen Wald. Außerdem wurden die Fluorgehalte einiger Biotite und Hornblenden dieser Gesteine bestimmt. Der natürliche Abbau des Fluors aus Graniten und Gneisen sowie aus deren Biotiten wurden ebenfalls untersucht. Um experimentell den Fluorabbau aus Mineralen zu studieren, wurden einige fluorhaltige Minerale in wässrigem Milieu bei Raumtemperatur, 50 °C und 110 °C bis zu 18 Monate aufbewahrt und ihre Fluorabgaben gemessen. Die Bindungsfestigkeit des Fluors in verschiedenen Mineralen ist durch Temperaturerhöhung bis zu 1000 °C untersucht worden.

Mit allen diesen Untersuchungen sollen Fragen geklärt werden, die sich mit der Mobilität des Fluors in der Metamorphose, mit den Verteilungsgesetzen des Fluors im magmatischen Bereich und mit den Verhalten des Fluors bei Verwitterungsvorgängen befassen. Es sollte also Problemen nachgegangen werden, die mit der herkömmlichen chemisch-analytischer Methodik schwer zu lösen sind.

4. Probenahme, Probeaufbereitung und Mineraltrennung

4.1. Probenahme

4.1.1. Festgesteine

Die Festgesteine wurden im Gelände zerkleinert und soweit wie möglich von den Verwitterungsrinden befreit. Das Gewicht der entnommenen Proben betrug zwischen 10 und 40 kg.

4.1.2. Zersatzgruse

Bei der Entnahme der Zersatzgruse bzw. Lockergesteine wurde die Oberfläche um ca. 5-10 cm weggekratzt und von den darunterliegenden Material, Probenmengen zwischen 15 und 25 kg entnommen.

4.2. Aufbereitung

4.2.1. Festgesteine

Die Gesteinsbrocken wurden mit Leitungswasser gewaschen, danach mit dest. Wasser behandelt und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden sie in einem Backenbrecher gebrochen ($\varnothing$ 0,5 cm) und in einer Stahl-Scheibenhöhle gemahlen ($\varnothing$ 0,1 cm). Das gemahlene Gestein wurde mit einem Teiler bis auf 150 g heruntergeteilt, und in einer Scheibenschwingmöhle mit WIDIA-Gefäß 2 min. lang auf eine Korngröße von $\leq 50 \mu$ gemahlen.

4.2.2. Zersatzgruse

Die Zersatzgruse wurden 24 Std. bei 80 °C getrocknet und dann in dem gleichen Verfahren wie die Festgesteine behandelt.

4.3. Mineraltrennung

4.3.1. Biotittrennung vom Festgestein

Das nach der Stahl-Scheibenhöhle anfallende Probegut wurde mit Hilfe eines Schüttelsiebes in Korngrößen mit Durchmessern von $\varnothing > 30 > 50 > 80 > 100$ mesh fraktioniert. Die Fraktion > 50 mesh wurde im Leitungswasser solange geschlämmt, bis das darüberstehende Wasser klar war. Danach wurde das Wasser abgossen, die Fraktion mit Aceton versetzt und unter einer Infrarot-Lampe getrocknet. Die Biotite wurden von anderen Mineralkomponenten wie Quarz, Feldspat usw. mit Hilfe eines Schütteltisches getrennt. Die separierten Biotite zeigten in diesem Stadium noch Verwachsungen mit anderen Mineralen. Um diese

Verwachsungen zu beseitigen, wurden die Biotite, nachdem sie mit Aceton versetzt waren, 10 min. lang in einer Achatmühle gerieben, dabei betrug die Menge des Materials zwischen 1 und 2 g, um einen intensiven Reibvorgang zu ermöglichen. Anschließend wurden die Biotite mehrmals mit Wasser geschlämmt, dann 8 min. lang mit einer Ultraschallsonde (Labsonic 1510) behandelt, wiederum mehrmals im dest. Wasser geschlämmt und nach Acetonzusatz unter einer Infrarot-Lampe getrocknet. Das getrocknete Material lief dann zweimal über einen Magnetscheider, um die Biotite von Hellglimmern zu separieren. Die getrennten Biotite wurden optisch auf ihre Reinheit untersucht.

4.3.2. Biotittrennung von Zersatzgrusen

Je nach Verwitterungsgrad gehen die Biotite in Hydrobiotit, Chlorit, Vermiculit und Kaolinit über. in den untersuchten Proben waren alle diese Übergänge zu beobachten; sie kommen nebeneinander vor. Die Trennung der Verwitterungsprodukte des Biotits ist deshalb schwierig und zeitaufwändig. Die Verwitterungsprodukte haben nicht mehr die Elastizitätseigenschaften des frischen Biotits und gehen beim Reiben mehr oder minder schnell in pulvrigen Zustand über. Der Absatz der Eisenhydroxide auf Oberflächen und Spaltrisse der Begleitminerale erschwert die magnetische Trennung des veränderten Biotits. Deshalb mußte um die Minerale trennen zu können ein größerer Zeitaufwand in Kauf genommen werden. Außerdem mußte ein neuer Rütteltisch konstruiert werden, dessen Neigung sich horizontal in zwei Richtungen verändern läßt. Die Einstellung der Neigungsgrade ist im Einzelfall jeweils vom Verwitterungsgrad abhängig. Ebenso mußten die Proben in der Achatmühle mit kürzerer Reibzeit (1-3 min.) und öfteren Reib- sowie Schlämmverfahren von Verwachsungen und Eisenhydroxiden befreit werden. Der Einsatz der Ultraschallsonde ist in diesem Falle unentbehrlich. Die Behandlungszeit durfte jedoch 3 min. nicht überschreiten, da die Blättchen zu sehr zerkleinert und zerstört worden wären. Im übrigen wurden die Biotite der Verwitterungsprodukte genauso wie die unverwitterten Biotite separiert.

5. Analytik

5.1. Pyrohydrolyse

Um das Fluor von störenden Begleitonen zu trennen, kann die Pyrohydrolysetechnik mit Erfolg angewandt werden. Als erste haben WARF et. al. (1954) die Pyrohydrolysetechnik auf anorganisches Material angewandt. Dabei wird die Probe in einem Wasserdampfstrom (WARF et. al., 1954; BLOXAM, 1967; LOREC, 1967 u.a.) oder in einem feuchten Gasstrom z.B. von Sauerstoff (NARDOZZI & LEWIS, 1961) auf 1000 °C erhitzt und das entwichene HF in einer NaOH-Lösung aufgefangen. Der Zusatz saurer Oxide wie WO_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 oder U_3O_8 zu der Probe beschleunigt die Fluorabgabe (NARDOZZI & LEWIS, 1961). In der Literatur sind die für die quantitative Freisetzung notwendigen Pyrohydrolysezeiten unterschiedlich angegeben, während JEFFERY (1975) eine Pyrohydrolysezeit bis zu 40 min. bei 655-665 °C angibt, ist nach FRÜHLICH (1963) eine Pyrolysezeit von 3 Std. bei 900 °C notwendig.

Es wurden Versuche durchgeführt, um mit dem zur Verfügung stehenden Induktionsofen der Fa. LECO (Modell 523-000) das Fluoridion durch Pyrohydrolyse aus dem Silikatgitter zu trennen. Um die notwendige Pyrohydrolysezeit bzw. die nötige Mindesttemperatur zu ermitteln, wurden vier internationale Referenzproben des USGS anfänglich mit 20 g Kupfermetallgranulat-Accelerator der Fa. LECO (Nr. 501-263) vermengt und bis 20 min. unter Einleitung von Stickstoff-Dampfstrom bei einer Temperatur von 1000 °C im Induktionsofen erhitzt (Abb. 2). Das freigewordene HF wurde in einer 0,025 molaren NaOH-Lösung aufgefangen. Die Ergebnisse der Fluormessungen zeigten hohe Defizite (Abb. 2, Kurve 3). Die gleichen Referenzproben wurden dann mit 15 g Eisenmetallgranulat-Accelerator der Fa. LECO (Nr. 501-077) vermengt und bei einer Temperatur von 1200 °C pyrohydrolysiert. um das gesamte Fluor aus diesen Proben auszutreiben, wurden Pyrohydrolysezeiten von 20 min. benötigt (Abb. 3, Kurve 2). In einer dritten Versuchsreihe wurden wiederum die gleichen Referenzproben mit Kieselsäure im Verhältnis 1:1 vermischt, mit 15 g Eisenmetallgranulat vermengt und bei einer Temperatur von 1200 °C pyrohydrolysiert. Dabei reichte eine Zeit von 15 min.

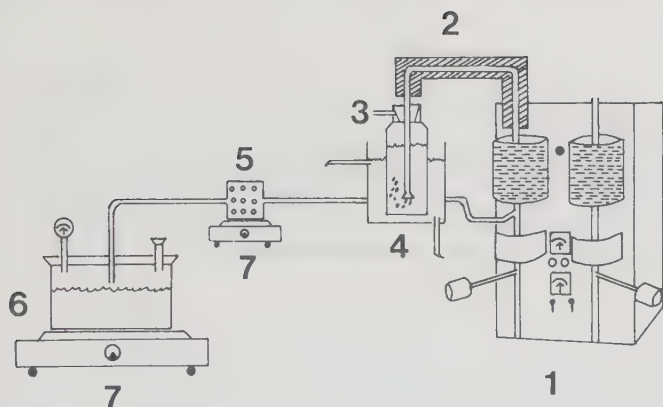


Abb. 2: Schematische Darstellung der Apparatur zur Pyrohydrolyse des Fluors.

- 1: Induktionsofen; 2: Heizbandage mit Quarzrohr;
3: Auffangflasche; 4: Kühlgefäß; 5: Dampfüberhitzer;
6: Dampferzeuger; 7: Elektroheizer

aus, um das gesamte Fluor auszutreiben (Abb. 3, Kurve 1). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben bei Temperaturen über 1200 °C und unter Zusatz von Kieselsäure eine Pyrohydrolysezeit von 15 min. vollkommen ausreicht, um das Fluor quantitativ aus dem Silikatgitter auszutreiben.

5.2. Fluoridmessung

In neuerer Zeit sind viele ionenselektive Elektroden entwickelt worden, die ein bestimmtes Ion mehr oder minder selektiv anzeigen. Zu den selektivsten aller dieser Elektroden gehört die Fluoridelektrode.

5.2.1. Ionenselektive Elektroden

Bei ionenselektiven Elektroden sind zwischen dem elektronenleitenden Material und dem Elektrolyten andere Materialien wie z.B. Halbleiter, Isolatoren oder organische Verbindungen zwischengeschaltet. Die entstehende Potentialdifferenz ist von der Aktivität eines bestimmten Ions abhängig, daß sowohl in der Lösungsphase, als auch in der Elektrodenphase vorhanden ist und leicht zwischen beiden wechseln kann. Diese Elektroden zeigen im Gegensatz zu allen anderen Elektrodenarten ein bestimmtes Ion in Gegenwart anderer Ionen selektiv an. Je nach dem verwendeten ionensensitiven Material unterscheidet man:

Festkörpermembran-Elektroden und Flüssigmembran-Elektroden. Die Festkörpermembran-Elektroden werden weiter unterteilt, in Glasmembran-Elektroden, Einkristallmembran-Elektroden, homogene oder heterogene Niederschlagsmembran-Elektroden.

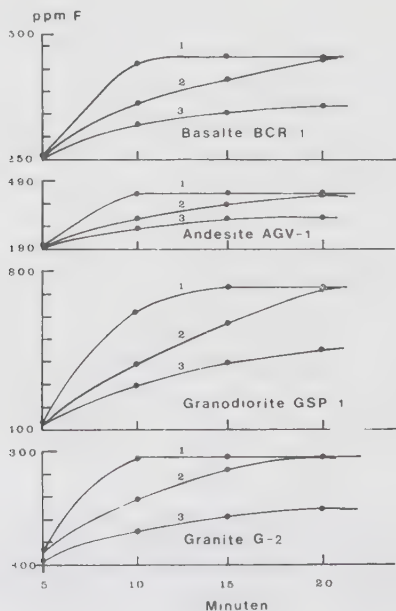


Abb. 3: Fluoridabgabe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

5.2.2. Ionenselektive Fluoridelektrode

Die Fluoridelektrode gehört zu den Einkristallmembran-Elektroden. Diese Elektrode wurde von FRANT & ROSS (1966) entwickelt.

5.2.2.1. Aufbau

Ein LaF_3 -Einkristall stellt bei diesen Elektrodentypus die aktive Elektrodenphase dar. Der Einkristall ist zur Verringerung des elektrischen Widerstandes mit Eu^{2+} dotiert. Der Elektrodenkörper besteht aus Epoxyd. Der Einkristall ist in der Spitze des Elektrodenkörpers eingefaßt (Abb. 4).

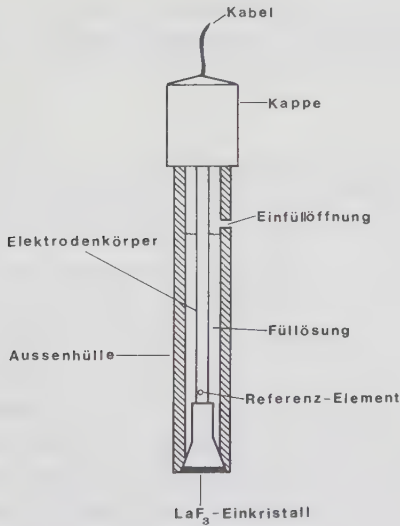


Abb. 4: Aufbau einer ionenselektiven Fluorid-Einstabmeßelektrode.

Als Ableitung dient ein Ag/AgCl -Halbelement, daß in eine Innenlösung taucht. Um konstante Gleichgewichtsspannungen an den

beiden inneren Phasengrenzen, Ag/AgCl/Innenlösung/Einkristall zu erzielen, wird die innere Fülllösung mit einer konstanten Menge Fluorid versetzt. Die Konzentration der Lösung beträgt 10^{-2} M an NaF.

5.2.2.2. Eigenschaften

Wenn man die Fluorid-Einstabmeßelektrode in eine fluoridionenhaltige Lösung taucht, so folgt die EMK der Fluoridionenaktivität der Lösung zwischen 1 und 10^{-6} M gemäß der NERNST-Gleichung:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{F^{-}}$$

E = gemessene Spannung der Elektrodenmeßkette

E° = Konstante (von der verwendeten Bezugs elektrode abhängig)

R = Gaskonstante

T = Temperatur in K

F = FARADAY-Konstante

$a_{F^{-}}$ = Aktivität des Fluoridions

Bei 25°C :

$$E = E^{\circ} - 0,059 \cdot \log a_{F^{-}} \quad \text{V}$$

Die Selektivität des LaF_3 -Einkristalls ist so groß, daß selbst die tausendfachen Überschüsse von HCO_3^{-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} und andere Halogenidionen nicht mitangezeigt werden. Auch Kationen werden nicht mitangezeigt. Eine EMK-Änderung durch Zugabe eines Fremdelektrolyten zu der Meßlösung beruht auf einer entsprechenden Änderung des Aktivitätskoeffizienten. Mit dieser Elektrode ist es möglich, indirekt auch Kationen, die starke Fluorokomplexe bilden, z.B. wie Li^{+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{4+} und andere zu bestimmen. Während des Messens sollte gerührt werden, um eine längere Ansprechzeit der Elektrode zu vermeiden. Bei der Messung der Fluoridspuren macht sich jedoch ein Rühreffekt ($1-10$ mV), bedingt durch Veränderung des Diffusionspotentials an der Berührungsstelle, Bezugs elektroden-Elektrolyt/Meßlösung bemerkbar. Dieser Rühreffekt kann durch Zugabe eines indifferenten

Elektrolyten z.B. 5 M NaNO_3 verkleinert werden (SRINIVASAN & RECHNITS, 1968). Bei Messungen im unteren Konzentrationsbereich also bei Konzentrationen kleiner als 10^{-4} M F^- , sollte unter gleicher Eintauchtiefe und gleichen Eintauchwinkel der Elektrode, mit gleichem Meßlösungsvolumen, gleichem Rührer, gleicher Rührgeschwindigkeit und gleichem Meßgefäß gearbeitet werden. Die Nachweisgrenze ist durch die Löslichkeit des LaF_3 -Einkristalls in der Meßlösung gegeben. Selbst bei Abwesenheit der Fluoridionen wird beim Eintauchen der Elektrode in die Meßlösung eine dem Löslichkeitsprodukt von LaF_3 entsprechende Menge Fluorid und Lanthan aus dem Einkristall herausgelöst, die von der Elektrode angezeigt wird. Nach der Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1975 ist die Nachweisgrenze der Punkt, der mehr als 18 mV vom linearen Teil der Eichkurve abweicht. Bei neutralen Lösungen ergibt sich ein Arbeitsbereich von $1\text{-}10^{-6}$ M (SRINIVASAN & RECHNITZ, 1968).

5.2.3. Fluorid-Konzentrationsbestimmung mit ionenselektiver Fluorid-Einstabmeßelektrode

Zur Konzentrationsbestimmung wurde eine Fluorid-Einstabmeßelektrode der Fa. ORION (Modell 96-09: Abb. 4) und zur EMK-Messung ein ORION Digital pH/mV-Meter (Modell 701 A) mit einer Anzeigegenauigkeit von $\pm 0,1$ mV verwendet.

5.2.3.1. Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve geht man von einer 10^{-1} M NaF-Lösung aus und stellt durch weitere Verdünnungen mit dest. H_2O , 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M usw. NaF-Lösungen dar. Diese Lösungen werden gemessen, die Meßwerte auf Millimeterpapier, das auf der Abszisse die Konzentrationseinheiten und auf der Ordinate die EMK darstellt, eingetragen, und dann wird die Eichkurve eingezeichnet (Abb. 5). Das Aufstellen der Eichkurve ist vor jeder Meßreihe zur Überprüfung der Elektrodenfunktion unerläßlich.

5.2.3.2. Ermittlung der Elektrodensteilheit

Die Konzentration und Aktivität stehen durch den Aktivitätskoeffizient (γ) in direkter Beziehung zueinander:

$$a_{F^-} = \gamma_{F^-} C_{F^-}$$

a_{F^-} = Aktivität der Fluoridionen

γ_{F^-} = Aktivitätskoeffizient

C_{F^-} = Fluoridkonzentration

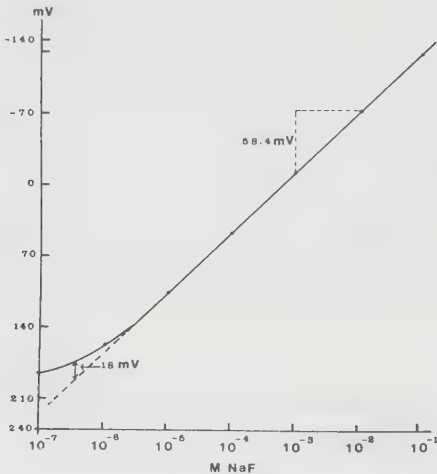


Abb. 5: Eichkurve mit Angabe der Elektrodensteilheit und Nachweisgrenze.

Bei sehr verdünnten Lösungen, nämlich Konzentrationen kleiner als 10^{-2} M ist die Aktivität annähernd gleich der Konzentration, so daß aus der Differenz von EMK der 10^{-2} M und 10^{-3} M NaF-Lösungen die Elektrodensteilheit S berechnet werden kann. Für die verwendete Elektrode, ist die Elektrodensteilheit zu 58,4 mV ermittelt worden. Der theoretische Wert der Elektrodensteilheit pro Dekade bei 25 °C beträgt 59,16 mV. Die Elektrodensteilheit kann auch ermittelt werden, indem man der Probelösung eine bestimmte Menge Standardlösung (NaF-Lösung) hinzufügt und die EMK-Änderung ΔE_{ad} notiert (CAMMANN, 1977). ΔC soll etwa gleich der Probenkonzentration sein. Anschließend verdünnt man die Meß-

Lösung 1:1 (in diesem Falle mit der Puffer-Ionenstärke-Einsteller-Lösung damit es nicht zur Änderung der Ionenstärke und zugleich zur Änderung des Aktivitätskoeffizienten kommt), und die EMK-Änderung ΔE_V wird ebenfalls notiert. Nun läßt sich die Steilheit der Elektrode nach folgender Gleichung berechnen:

$$S = \frac{\Delta E_V}{\log(V_{\text{End}}/V_{\text{Anfang}})} = \frac{\Delta E_V}{\log 2} = \frac{\Delta E_V}{0,301}$$

5.2.3.3. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze nach IUPAC (1975) ist der Punkt, der mehr als 18 mV von dem linearen Verlauf der Eichkurve abweicht. Für die eingesetzte Elektrode und unter den ausgeführten Meßbedingungen, beträgt die Nachweisgrenze $9 \cdot 10^{-7} \text{ M F}^-$ (Abb. 5).

5.2.3.4. Puffer-Ionenstärke-Einsteller-Lösung

Bei der Fluoridelektrode kommen Störungen vor, die sich auf das Lösungsgleichgewicht zwischen gebundenen und freien Fluoridionen zurückführen lassen. Die Fluoridionen treten mit Wasserstoffionen zu undissoziierten Verbindungen zusammen, die nicht von der Elektrode angezeigt werden.



Dadurch wird mit abnehmenden pH-Wert, die Aktivität der freien Fluoridionen verringert. Bei zu hohen pH-Wert bildet sich auf der Elektrodenoberfläche eine Schicht $\text{La}(\text{OH})_3$, da die Löslichkeit des $\text{La}(\text{OH})_3$ in etwa der des LaF_3 -Einkristalls entspricht (BUTLER, 1969).

Durch die Reaktion



wird eine bestimmte Menge Fluoridionen frei. Diese Fluoridmenge verfälscht bei der Fluoridspurenbestimmung die Meßergebnisse. Die OH-Ionen stören außerdem durch ihren ähnlichen Ionenradius die Fluoridbestimmung.

Um den günstigsten pH-Bereich zur Fluoridbestimmung zu ermitteln,

wurde der Fluorgehalt des Granodiorits GSP-1 des USGS bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Der günstigste pH-Bereich liegt bei pH-6 (Abb. 6). Deshalb muß den Meßlösungen ein Puffer zugesetzt werden, um den pH-Wert konstant zu halten.

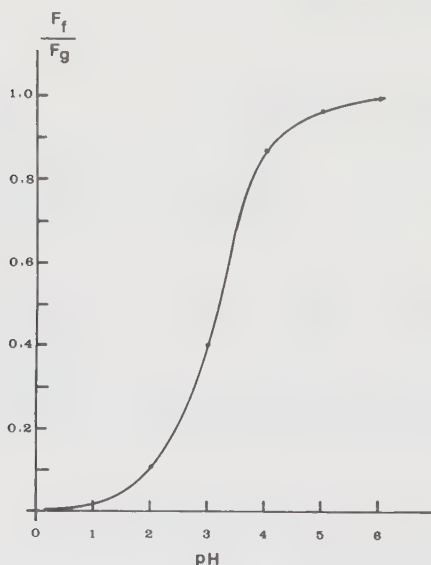


Abb. 6: Abhängigkeit des freien Fluorids vom pH-Wert.

F_f = freie Fluoridionen; F_g = gebundene Fluoridionen

Der Zusatz eines Ionenstärke-Einstellers ist ebenfalls notwendig, da bei Änderung der Ionenstärke es zu einer Änderung des Aktivitätskoeffizienten kommt. Die Ionenstärke ist eine Maßzahl für die Gesamtkonzentration von verschiedenen Ionensorten in einer Lösung und läßt sich berechnen aus der Konzentration der einzelnen Ionensorten (C_i) und deren Wertigkeiten (Z_i) nach:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Der Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizient nach KIELLAND(1937) ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Herstellung der Puffer-Ionenstärke-Einsteller-Lösung:

294,1 g tri-Natriumcitrat-2 Hydrat und 58 g NaCl wurden in 500 ml dest. H₂O unter leichtes Aufwärmen gelöst, nach dem Abkühlen wurde der pH-Wert der Lösung mit HCl auf $6 \pm 0,2$ eingestellt und auf 1 Liter aufgefüllt.

Tabelle 3: Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten.

Ionenstärke (I)	Aktivitätskoeffizient (γ)
$1 \cdot 10^{-4}$	1,00
$1 \cdot 10^{-3}$	0,97
$1 \cdot 10^{-2}$	0,91
$1 \cdot 10^{-1}$	0,77
$5 \cdot 10^{-1}$	0,59

5.2.3.5. Stabilisierungszeit des Elektrodenpotentials

Die Stabilisierungszeit des Elektrodenpotentials ist konzentrationsabhängig. Je geringer die Konzentration, desto länger ist die Stabilisierungszeit. Die Erreichung des stabilen Elektrodenpotentials dauert außerdem länger, wenn man von konzentrierteren auf verdünntere Lösungen übergeht, als umgekehrt. Für die verwendete Elektrode und unter den ausgeführten Meßbedingungen sind folgende Stabilisierungszeiten notwendig:

Bei Konzentrationen von 10^{-1} M F ⁻	1 min.
10^{-2} M F ⁻	2 min.
10^{-3} M F ⁻	2 min.
10^{-4} M F ⁻	5 min.
10^{-5} M F ⁻	5 min.
10^{-6} M F ⁻	8 min.
10^{-7} M F ⁻	8 min.

5.3. Probenvorbereitung und Fluoridgehaltsbestimmung

5.3.1. Probenvorbereitung

Je nach vermuteten Fluorgehalt wurden 200-2000 mg der vorher bei 105-110 °C getrockneten Proben genau eingewogen, mit Kieselsäure (Art. 7754 MERCK) im Verhältnis 1:1 vermischt, in einem Quarztiegel mit 15 g Eisengranulat (LECO Nr. 501-077) vermengt und im Induktionsofen (LECO 523-000) unter Einleitung von Stickstoff-Wasserdampf pyrohydrolysiert (Abb. 2). Das freigewordene HF wurde in einer 0,025 M NaOH-Lösung aufgefangen. Diese Lösung wurde in einem Kunststoffmeßkolben gefüllt, mit 100 ml Puffer-Ionenstärke-Einsteller-Lösung versetzt und mit dest. H₂O auf 250 ml aufgefüllt.

5.3.2. Fluorid-Konzentrationsbestimmung

5.3.2.1. Konzentrationsbestimmung mittels Eichkurve

Vor der Messung der Probelösung wird auf ein halblogarithmisches Papier die Eichkurve eingezeichnet. Nun werden die Proben in einem Kunststoffbecher gegeben und deren Potentiale gemessen. Der EMK-Wert wird nach Erreichung des stabilen Elektrodenpotentials notiert und die Konzentration über die Eichkurve ermittelt (Abb. 7).

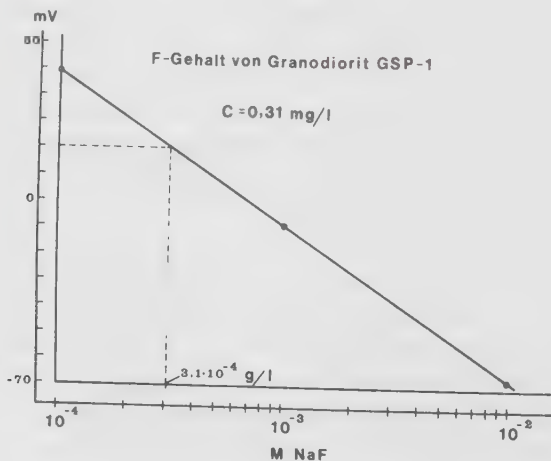


Abb. 7: Fluorid-Konzentrationsbestimmung mittels einer Eichkurve

5.3.2.2. Fluorid-Konzentrationsbestimmung durch Zugabe einer Standardlösung zu der Probelösung bei bekannter Elektrodensteilheit S

Nach diesen Verfahren wird aus der ermittelten EMK-Änderung nach Zugabe einer bestimmten Menge Fluorid-Standardlösung Rückschluß auf die Ausgangskonzentration einer bestimmten Probelösungsmenge genommen.

Die Auswertformel läßt sich von der empirischen Form der NERNST-Gleichung ableiten:

$$E_1 = E^\circ - S \cdot \log(C_x \cdot f_x \cdot k_x) + \Delta E_D$$

C_x = die unbekannte Konzentration des Fluoridions der Probe

f_x = der Aktivitätskoeffizient des Fluoridions in der Probe

k_x = Bruchteil des Fluoridions, der in einem Komplexmittel enthaltenden Probe frei vorliegt

ΔE_D = Diffusionspotentialvariation an der Phasengrenze:
Bezugselektrodenelektrolyt/Meßlösung

Nach Zugabe einer bestimmten Menge einer Fluorid-Standardlösung und Erhöhung der Fluoridionenkonzentration um ΔC nach

$$E_2 = E^\circ - S \cdot \log(C_x + \Delta C) \cdot f'_x \cdot k'_x + \Delta E_D$$

zeigt die Meßkette eine andere EMK an.

Wenn die Menge an zugesetzter Fluorid-Standardlösung ΔC klein ist, so ist:

$f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x$, außerdem E° und ΔE_D bleiben konstant und bei der Differenzbildung fällt $E_2 - E_1$ heraus.

So erhält man:

$$E = E_2 - E_1 = S \cdot \log \frac{C_x + \Delta C}{C_x}$$

Nach Umformung ergibt

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

Unter Beachtung des zugesetzten Volumens Fluorid-Standardlösung V_s mit der Konzentration C_s zu einem Volumen der fluoridhaltigen Probelösung V_p und nach Vernachlässigung des Verdünnungseffektes erhält man:

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p} \right) (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

Nach Berücksichtigung des Verdünnungseffektes ergibt sich:

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p + V_s} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_p}{V_p + V_s} \right) \right]^{-1}$$

C_x = die unbekannte Konzentration der Probe am Fluoridion

V_s = zugesetzte Volumen NaF-Standardlösung

V_p = Volumen der Probelösung

ΔE = mV Differenz vor und nach dem Zusatz der NaF-Standardlösung

S = Elektrodensteilheit (theoretisch = 59,16 mV/Wertigkeit pro Aktivitätsdekade bei 25 °C), die Ermittlung der Elektrodensteilheit ist im Abschnitt 5.2.3.2. beschrieben.

DURST(1969) leitete diese Formel ebenfalls ab. Die angegebene Formel ist nicht korrekt; das beruht entweder auf falscher Ableitung oder auf einem Druckfehler.

Die Angabe nach DURST lautet:

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_x + V_s}{V_x} \right) \right]^{-1}$$

Sämtliche Fluoridmessungen wurden nach der Standard-Additionstechnik ausgeführt. Dazu wurden 50 ml der Probelösung abpipetiert und unter konstanten Rühren nach Erreichung des stabilen Elektrodenpotentials der EMK-Wert notiert. Danach wurden 5 ml einer NaF-Standardlösung z.B. eine 10^{-2} M NaF-Lösung zu der Probe gegeben und die Potentialänderung ebenfalls notiert. Die unbekannte Fluoridkonzentration wurde dann berechnet (Abb. 8). Die Probelösungen waren nicht thermostatisiert. Es ist aber zu beachten, daß die Elektrodensteilheit temperaturabhängig ist (Tabelle 4). Deshalb ist dafür zu sorgen, daß die Probelösungen nicht große Temperaturunterschiede zeigen.

Tabelle 4: Die Abhängigkeit der Elektrodensteilheit von der Temperatur

°C	S	°C	S
0	54,20	30	60,15
10	56,18	40	62,13
20	58,16	50	64,11
25	59,16	100	74,04

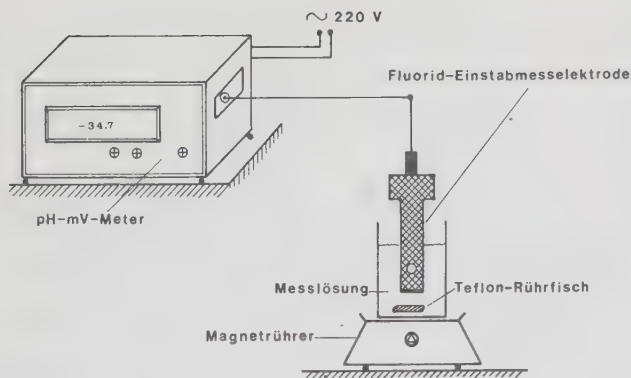


Abb. 8: Meßanordnung zur Fluoridmessung

5.3.2.2.1. Die Berechnung des Fluoridgehalts

Probe: Cody shale SCO-1 (USGS)

Einwaage: 949,1 mg

$S = 58,6$

$C_s = 10^{-2}$ M NaF-Lösung

$V_P = 50$ ml

$V_s = 5$ ml

$E_1 = +30,4$ mV

$E_2 = -19,6$ mV

$\Delta E = 50$ mV

$$C_x = 10^{-2} \cdot \left(\frac{5}{50+5} \right) \left[10^{50/58,6} - \left(\frac{50}{50+5} \right) \right]^{-1} = 0,1461 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

$$0,1461 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 = 0,1461 \text{ mg/l}$$

$$0,1461 \cdot 19 = 2,78 \text{ mgF/l} \quad (19 = \text{Atomgewicht des Fluors})$$

$$2,78:4 = 0,7 \text{ mgF/250 ml}$$

$$\frac{0,7 \cdot 100}{949,1} = 0,0738\% \text{ F} = 738 \text{ ppm F}$$

5.3.2.3. Überprüfung der Präzision der entwickelten Methode

Um festzustellen, daß bei der entwickelten Fluoridbestimmungsmethode Zufallsfehler bzw. systematische Fehler vorliegen, wurde eine große Anzahl internationaler Referenzproben auf ihren Fluorgehalt hin untersucht. Untersucht wurden die Referenzproben vom

Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT), Frankreich; National Institute of Metallurgy (NIM), Südafrika; Geotechnischen Institut Wien, Österreich; Zentralen geologischen Institut (ZGI), DDR; National Bureau of Standards (NBS), USA; Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf; United States Geological Survey (USGS), USA (TROLL & FARZANEH, 1978).

Unter den untersuchten Referenzproben sind die Proben des USGS die am besten untersuchten Proben. Die Fluorgehalte von 14 Referenzproben des USGS wurden bestimmt (Tabelle 5 und 6) und mit den Literaturangaben verglichen (Tabelle 7).

Die relative Standardabweichung in prozent beträgt bei Fluorgehalte um

10 ppm	bis ± 20%
100 ppm	± 7%
1000 ppm	± 2%
5000 ppm	± 1%

Tabelle 5: Fluorgehalte der Referenzproben des USGS

I. Granite G-2	IV. Basalte BCR-1
II. Granodiorite GSP-1	V. Peridotite PCC-1
III. Andesite AGV-1	VI. Dunite DTS-1

Fluorgehalte in Gew. %:

	I	II	III
1.	0,1276	0,3695	0,0458
2.	0,1350	0,3634	0,0451
3.	0,1250	0,3707	0,0433
4.	0,1279	0,3620	0,0445
5.	0,1260	0,3640	0,0423
Mittelwert	<u>0,1283</u>	<u>0,3659</u>	<u>0,0442</u>
s*	0,004	0,004	0,0014
rel. s in %	3	1,1	3,8

	IV	V	VI
1.	0,0487	0,0004	0,0006
2.	0,0484	0,0004	0,0004
3.	0,0461	0,0005	0,0004
4.	0,0469	0,0005	0,0005
5.	0,0482	0,0004	0,0006
Mittelwert	<u>0,0477</u>	<u>0,0004</u>	<u>0,0005</u>
s*	0,0011	0,00005	0,0001
rel. s in %	2,3	12,5	20,0

*) Standardabweichung

Tabelle 6: Fluorgehalte von 8 neuen USGS Referenzproben

I. Nepheline Syenite STM-1	V. Cody Shale SCO-1
II. Marine Mud MAG-1	VI. Green River Shale SGR-1
III. Quartz Latite QLO-1	VII. Hawaiian Basalte BHVO-1
IV. Glass Mountaine Rhyolite RGM-1	VIII. Mica Schist SDC-1

Fluorgehalte in Gew. %:

	I	II	III	IV
1.	0,0892	0,0733	0,0276	0,0321
2.	0,0890	0,0740	0,0270	0,0325
3.	0,0889	0,0738	0,0269	0,0330
4.	0,0895	0,0735	0,0266	0,0332
5.	0,0882	0,0739	0,0275	0,0318
Mittelwert	<u>0,0890</u>	<u>0,0737</u>	<u>0,0271</u>	<u>0,0325</u>
s*	0,0005	0,0003	0,0004	0,0006
rel. s in %	0,6	0,4	1,5	1,8

	V	VI	VII	VIII
1.	0,0754	0,1846	0,0380	0,0585
2.	0,0745	0,1885	0,0378	0,0589
3.	0,0740	0,1854	0,0376	0,0590
4.	0,0755	0,1900	0,0385	0,0586
5.	0,0751	0,1860	0,0380	0,0583
Mittelwert	<u>0,0749</u>	<u>0,1869</u>	<u>0,0380</u>	<u>0,0587</u>
s*	0,0006	0,002	0,0003	0,0003
rel. s in %	0,8	1,1	0,8	0,5

*) Standardabweichung

Tabelle 7: Vergleich zwischen ermittelte Fluorgehalte der USGS-Referenzproben und in der Literatur angegebenen Werte

Fluorgehalte in Gew. %

	G-2	GSP-1	AGV-1	BCR-1	PCC-1	DTS-1
GOLDICH, 1967	-	0,365	0,045	0,050	-	-
HUANG & JOHNS, 1967	0,1205	0,1940	0,0435	0,0485	0,0013	0,0012
SEN GUPTA, 1968	-	0,375	0,040	0,050	-	-
HALL & WALSH, 1969	-	0,36	-	-	-	-
FICKLIN, 1970	0,1120	0,2400	0,0500	0,0510	<0,0040	<0,0040
KESLER et. al., 1973	0,1230	-	0,0475	0,0545	-	-
FLANAGAN, 1973	0,1290	0,3200	0,0435	0,0470	0,0015	0,0015
TERASHIMA, 1974	0,1258	0,3790	0,0371	0,0471	0,0020	0,0018
KLUGER et. al., 1975	0,1287	0,3467	0,0380	0,0413	0,00037	0,00049
FUGE, 1976	-	0,361	0,042	0,046	-	-
FARZANEH, 1977	0,1283	0,3659	0,0442	0,0477	0,0004	0,0005
ACKERMANN, 1978	0,1310	0,3550	0,0438	0,0488	<0,0010	<0,0010

6. Fluorgehalte der Gesteine und Minerale

6.1. Fluorgehalte der Gesteine

6.1.1. Fluorgehalte der Alkalibasalte

45 Alkalibasalte der Oberpfalz und Oberfrankens wurden auf ihre Fluorgehalte hin untersucht (Tabelle 8). Die Mineralogie und Geochemie dieser Gesteine sind von HUCKENHOLZ et. al. (1977-1979) untersucht worden. Die Fluorgehalte steigen von Olivinbasalt, Nephelinbasanit über Olivinnephelinit nach Melilith-Olivinnephelinit an (Abb. 9). Die Mittelwerte und die Variationen der Fluorgehalte sind in Tabelle 8a dargestellt. Die Korrelation zwischen Fluor und den chemischen Hauptelementen (Tabelle 9) ergab eine signifikante negative Korrelation für SiO_2 und eine signifikante positive Korrelation für TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO und P_2O_5 . Die Korrelationen mit anderen chemischen Hauptelementen sind nicht signifikant (die Signifikanz wurde durch Student t-Test überprüft).

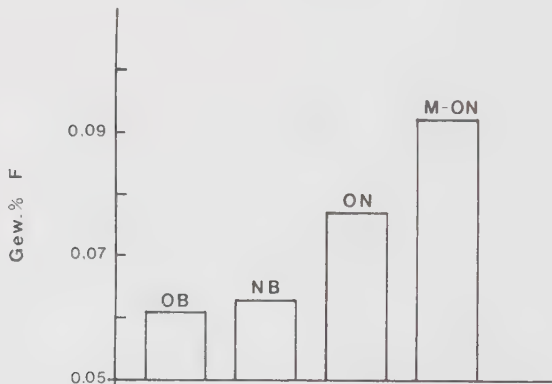


Abb. 9: Mittlere Fluorgehalte der Alkalibasalte der Oberpfalz und Oberfrankens.

OB = Olivinbasalt(n=5), NB = Nephelinbasanit(n=10),
ON = Olivinnephelinit(n=26), M-ON = Melilith-Olivinnephelinit(n=4)

Tabelle 8: Fluorgehalte der Alkalibasalte

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
6001	Olivinbasalt	470
6002	Nephelinbasanit	480
6003	Nephelinbasanit	590
6004	Melilith-Olivinnephelinit	1030
6005	Melilith-Olivinnephelinit	960
6006	Melilith-Olivinnephelinit	700
6007	Melilith-Olivinnephelinit	980
6008	Olivinnephelinit	750
6009	Nephelinbasanit	560
6010	Olivinnephelinit	720
6011	Nephelinbasanit	560
6012	Nephelinbasanit	760
6013	Olivinnephelinit	690
6014	Olivinnephelinit	860
6015	Olivinnephelinit	940
6016	Olivinnephelinit	860
6017	Olivinbasalt	670
6018	Olivinnephelinit	670
6019	Olivinnephelinit	770
6020	Olivinnephelinit	920
6021	Olivinbasalt	660
6022	Olivinbasalt	680
6023	Olivinnephelinit	760
6024	Olivinnephelinit	700
6025	Olivinnephelinit	700
6026	Olivinnephelinit	810
6027	Olivinnephelinit	570
6028	Olivinnephelinit	810
6029	Olivinnephelinit	610
6030	Olivinnephelinit	650
6031	Olivinnephelinit	880
6032	Nephelinbasanit	610
6033	Nephelinbasanit	550
6034	Nephelinbasanit	590
6035	Nephelinbasanit	720
6036	Olivinnephelinit	880
6037	Olivinnephelinit	700
6038	Nephelinbasanit	840
6039	Olivinnephelinit	750
6040	Olivinnephelinit	800
6041	Olivinnephelinit	870
6042	Olivinnephelinit	800
6043	Olivinbasalt	580
6044	Olivinnephelinit	750
6045	Olivinnephelinit	670

Die signifikante positive Korrelation des Fluors mit P_2O_5 beruht auf den Fluorgehalten der Apatite. Die starke positive Korrelation des Fluors mit TiO_2 und CaO muß auf die Fluorgehalte der Titanaugite bzw. auf partielle Uralitisierung dieser Pyroxene zurückzuführen sein. SERAPHIM(1951) und KOKUBU(1956) geben z.B. für die Pyroxene Fluorgehalte zwischen 0,01 und 0,04% an. Die Schwierigkeit einer eindeutigen Aussage über die Fluorgehalte der hydroxylfreien Minerale (mit Ausnahme von Titanit) besteht darin, daß man kaum einschlußfreie Minerale (Einschlüsse z.B. von Apatit, Amphibol, Glimmer etc.) findet, und daß außerdem neben Pyroxenen teilweise Hornblenden vorhanden sein können, die Fluorgehalte der Pyroxene vortäuschen.

Tabelle 8a: Mittelwerte und Variationen der Fluorgehalte in Alkalibasalten (ppm)

Gesteinsbezeichnung	n	$\bar{M}$	V	s	rel. s in %
Olivinbasalt	5	612	470-680	89	14,5
Nephelinbasanit	10	626	480-840	111	17,7
Olivinnephelinit	26	765	570-940	96	12,5
Melilith-Olivinneph.	4	918	700-1030	148	16,0

n=Anzahl der Proben, $\bar{M}$ =Mittelwert, V=Variation, s=Standardabweichung

Die Korrelationskoeffizienten für die mittleren Fluorgehalte der verschiedenen Alkalibasalte gegen die mittleren Gehalte von SiO_2 , TiO_2 und CaO in diesen Gesteinen wurden berechnet und die Regressionsgeraden in den Abbildungen 10, 11 und 12 eingezeichnet. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung des Fluors in 102 Alkalibasalten aus der Oberpfalz, Oberfranken, Hocheifel, Hawaii, Columbia River Plateau und Gran Canaria liegt zwischen 700 und 800 ppm F (Abb. 13). Die chemischen Hauptelemente der untersuchten Alkalibasalte sind röntgenfluoreszenz-spektrometrisch, die Wassergehalte nach der Dead-Stop-Methode (FARZANEH & TROLL, 1977) bestimmt worden.

Tabelle 9: Korrelation zwischen Fluor und den chemischen Haupt-
elementen der Alkalibasalte

F/Oxide	n	r	m	b	t-Test
F/SiO ₂	45	-0,70	-0,005	0,279	+
F/TiO ₂	45	0,62	0,022	0,021	+
F/Al ₂ O ₃	45	-0,07	-0,002	0,092	-
F/Fe ₂ O ₃	45	0,35	0,005	0,054	+
F/FeO	45	0,26	0,004	0,044	-
F/MnO	45	0,23	0,052	0,063	-
F/MgO	45	-0,35	-0,003	0,112	+
F/CaO	45	0,50	0,005	0,008	+
F/Na ₂ O	45	0,24	0,009	0,043	-
F/K ₂ O	45	0,08	0,004	0,069	-
F/P ₂ O ₅	45	0,63	0,029	0,047	+
F/H ₂ O ⁺	45	0,16	0,004	0,067	-

n=Anzahl der Proben, r=Korrelationskoeffizient, m=Steigung der
Regressionsgerade, b=Schnittpunkt der Gerade mit der Y-Achse,
t-Test=+ (signifikant), t-Test=- (nicht signifikant)

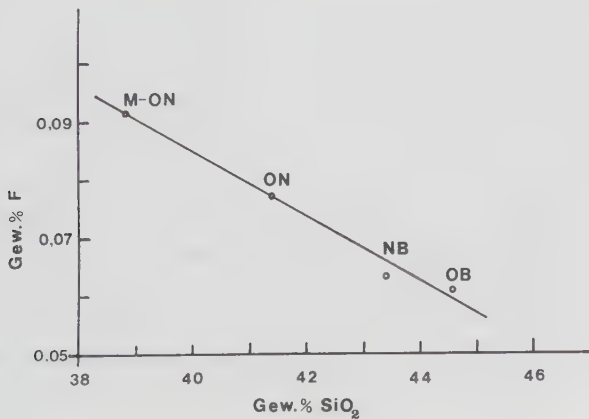


Abb. 10: Korrelation zwischen den mittleren Fluorgehalten und
den mittleren SiO₂-Gehalten in Alkalibasalten der
Oberpfalz und Oberfrankens. (r=-0,99, m=-0,006, b=0,31)
Die Abkürzungen sind unter Abbildung 9 erläutert

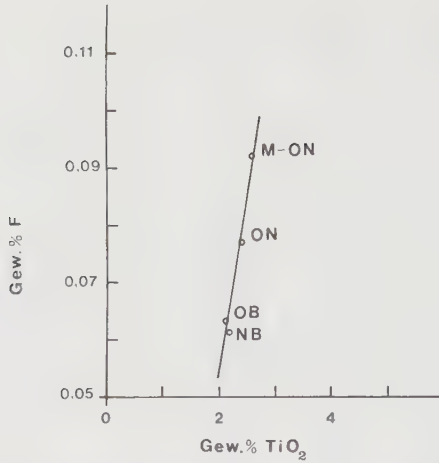


Abb. 11: Korrelation zwischen den mittleren Fluorgehalten und den mittleren TiO_2 -Gehalten in Alkalibasalten der Oberpfalz und Oberfrankens ($r=0,98$, $m=0,062$, $b=-0,069$). Die Abkürzungen sind unter Abbildung 9 erläutert.

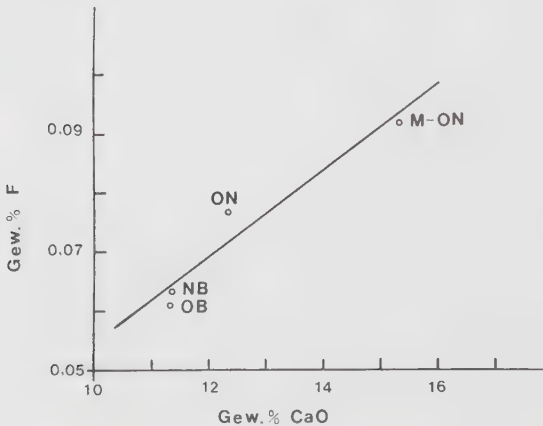


Abb. 12: Korrelation zwischen den mittleren Fluorgehalten und den mittleren CaO -Gehalten in Alkalibasalten der Oberpfalz und Oberfrankens ($r=0,96$, $m=0,007$, $b=-0,019$). Die Abkürzungen sind unter Abbildung 9 erläutert.

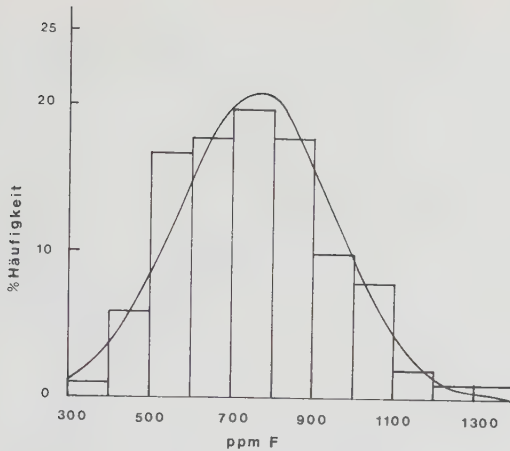


Abb. 13: Häufigkeitsverteilung von Fluor in 102 Alkalibasilalten aus der Oberpfalz, Oberfranken, Hoheifel, Hawaii, Columbia River Plateau und Gran Canaria.

Mit Ausnahme von Griquaiten und Kimberliten, die Phlogopit führen und deshalb höhere Fluorgehalte aufweisen, sind ultrabasische Gesteine sehr arm an Fluor. Die Fluorgehalte der Peridotite und Dunite liegen im allgemeinen unter 10 ppm. Selbst die Fluorgehalte der Phlogopite aus Kimberliten sind im Verhältnis zu Phlogopiten aus metamorphen Gesteinen, die um 2% liegen, sehr niedrig. BOUVIER(1970) untersuchte solche kanadische Phlogopite und fand einen Fluorgehalt von 0,27%. Die Fluorbestimmung von 3 Phlogopiten und 3 K-Richteriten aus südafrikanischen Kimberliten ergaben folgende Werte. (Die Proben wurden freundlicherweise von Prof. K. AOKI, Tokio zur Verfügung gestellt):

DU-01	Phlogopit	0,77% F
DU-02	Phlogopit	0,87% F
WE-03	Phlogopit	0,55% F

DU-01	K-Richterit	0,70% F
DU-02	K-Richterit	0,70% F
WE-03	K-Richterit	0,51% F

Lokalität der Proben: Peridotiteinschluß, Bultfontain Floors-Kimberlit, Südafrika.

Im Vergleich zu den Angaben von BOUVIER(1970) sind die süd-afrikanischen Phlogopite fluorreicher als die kanadischen. Die Phlogopite dieser Gesteine (Mittelwert = 0,73% F) enthalten mehr Fluor als ihre koexistierenden Richterite (Mittelwert = 0,64% F). VINOGRADOV(1962) fand, daß die basischen Gesteine im Durchschnitt 370 ppm F enthalten, während die Durchschnittsgehalte für saure Gesteine bei 800 ppm liegen. Nach GERASIMOVSKIY et. al.(1975) variieren die Fluorgehalte der Basalte zwischen 100 und 2600 ppm. Die Alkalibasalte haben höhere Fluorgehalte als die Tholeiite. TROLL et. al.(1979) fanden in ozeanischen Tholeiiten vom Nordatlantik im Mittel 185 ppm F (n=10) und in kontinentalen Tholeiiten von Hawaii und Columbia River Plateau 489 ppm F (n=13). Verglichen mit Fluorgehalten der Alkalibasalte von 756 ppm F (n=102) sind die Tholeiite sehr fluorarm. KORITNIG(1951) fand 270 ppm F in Basalten vom Hohen Hagen und 800 ppm F in Basalten von Bramburg. GERASIMOVSKIY et. al.(1975) erkannten, daß das geochemische Verhalten des Fluors in isländischen Alkalibasalten nicht nur durch Calcium, sondern auch durch Alkalien beeinflusst wird. Wenn man aber die mittleren Fluorgehalte der Alkalibasalte der Oberpfalz und Oberfrankens mit den mittleren Gehalten von Natrium, Kalium und Calcium in diesen Gesteinen vergleicht:

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	F
Olivinbasalt	3,07%	1,07%	11,31%	0,061%
Nephelinbasanit	3,23%	1,06%	11,29%	0,063%
Olivinnephelinit	3,31%	1,04%	12,30%	0,077%
Melilith-Olivinnephelinit	3,23%	1,12%	15,30%	0,092%

so findet man, daß in diesen Basalten die Alkalien keine signifikante Rolle in ihrer Beziehung zu Fluor spielen; im Gegensatz dazu wird das geochemische Verhalten des Fluors in

diesen Gesteinen maßgeblich durch Calcium beeinflußt.

6.1.2. Fluorgehalte der sauren bis intermediären Magmatite

Die Fluorgehalte von 38 Graniten, 20 Kristallgraniten, 10 Granodioriten, 8 Dioriten sowie einigen Ganggraniten und Redwitziten aus dem Gebiet des Bayerischen Waldes stellt Tabelle 10 dar: Das Fluor nimmt von Ganggranit über Granodiorit nach Diorit eindeutig zu (Abb. 14). Diesbezüglich machen die Kristallgranite eine Ausnahme; denn sie sind fast so fluorreich wie die Diorite.

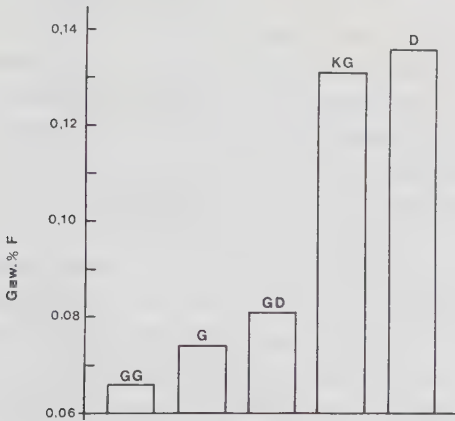


Abb. 14: Mttlere Fluorgehalte der sauren bis intermediären Magmatite des Bayerischen Waldes.

GG=Ganggranit (n=4), G=Granit (n=38), GD=Granodiorit (n=10), KG=Kristallgranit I (n=20), D=Diorit (n=8)

Im Gegensatz zu allen anderen Massiven des untersuchten Gebietes, die als echte Intrusivmassen aufgedrungen sind, ist ein magmatisches Verhalten für die Kristallgranite nicht gesichert. Die Übergangszone der Körnelgneise zwischen den Kristallgraniten und dem umgebenden Gneisrahmen schließen ihre Palingenese aus diatektischen Gneisen nicht aus. Ein kontinuierlicher Über-

gang von Anatexiten zu Körnelgneisen und weiter zu Kristallgraniten ist häufig zu beobachten. Im Gegensatz dazu fehlt ein solcher Übergang von Anatexiten zu Kristallgraniten. Das führte zu der Annahme, daß die großen Alkalifeldspäte ein Produkt der Metasomatose sind (PROPACH, 1977, 1978). Wenn eine Metasomatose stattgefunden hat, so ist sie zugleich mit einer erhöhten Fluorzufuhr verbunden gewesen, denn wenn man die mittleren Fluorgehalte der Anatexite (620 ppm F) mit den mittleren Fluorgehalten der Körnelgneise (1210 ppm F) und den mittleren Fluorgehalten der Kristallgranite (1307 ppm F) vergleicht, so ist eine kontinuierliche Fluorzunahme zu beobachten. KÖHLER & MÜLLER-SOHNUS (1975) geben auf Grund der geochronologischen Untersuchungen für Anatexite ein Alter von 407 Mio. Jahren, für Kristallgranit I (der die Gneise diskordant durchsetzt) von 330 Mio. Jahren an. Die Körnelgneise sollen ein ähnliches Alter wie Kristallgranit I haben. Die Mittelwerte und die Variationen der Fluorgehalte in den Graniten, Kristallgraniten, Granodioriten und Dioriten sind in Tabelle 10a dargestellt.

Die Korrelation zwischen Fluor und anderen chemischen Hauptelementen (Tabelle 11) hat zu folgenden Ergebnissen geführt: Das Fluor nimmt signifikant mit Zunahme von TiO_2 , FeO , MnO , CaO , P_2O_5 und H_2O^+ zu. Die Korrelation zwischen Fluor und SiO_2 ist signifikant negativ. Der Grund für die Zunahme des Fluors mit Zunahme der aufgezählten Elemente besteht darin, daß in Gesteinen granitischer Zusammensetzung Glimmer, Hornblenden und Apatite vorkommen, die Fluorträger sind. In Dioriten kommt noch akzessorischer Titanit hinzu, welcher nach BAILEY (1977) zwischen 0,28 und 1,36% Fluor enthält. Bei Kristallgraniten ergab die Korrelation nur im Falle des Na_2O einen signifikanten positiven Zusammenhang. Die Korrelation für Kalium ist schwach positiv (Tabelle 11a). Das Verhalten der Alkalien gegenüber Fluor in Kristallgraniten kann ein Hinweis für die Umwandlung dieser Gesteine durch Metasomatose sein: d.h. alkaliführende Lösungen würden im Laufe der Paläogenese (Granitisation im Situ) auch Fluor transportieren.

Tabelle 10: Fluorgehalte granitischer bis dioritischer Magmatite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
1001	Schärdinger Granit	800
1002	Neustifter Granit	840
1003	Kristallgranit I	840
1004	Kaußinger Granit	670
1005	Schärdinger Granit	1230
1006	Schärdinger Granit	1060
1007	Granit des Fröhler Ganges	590
1008	Hauzenberger Granit II	720
1009	Ganggranit	680
1010	Hornblende-Glimmerdiorit	1030
1011	Hauzenberger Granit II	680
1012	Biotitgranit	590
1013	Hauzenberger Granit I	600
1014	Hauzenberger Granit II	500
1015	Hauzenberger Granodiorit	840
1016	Hauzenberger Granodiorit	850
1017	Hauzenberger Granodiorit	840
1018	Hauzenberger Zweiglimmergranit I	680
1019	Hauzenberger Granit I	660
1020	Hauzenberger Granit I	570
1021	Hauzenberger Granit II	710
1022	Hauzenberger Granit I	1200
1023	Hauzenberger Granit II	570
1024	Hauzenberger Granodiorit	780
1025	Hauzenberger Granit I	790
1026	Saldenburger Granit	800
1027	Flasergranit	1080
1028	Ganggranit	740
1029	Hauzenberger Granit II	490
1030	Falkenberger Granit	3140
1031	Aplitgranit	660
1032	Hauzenberger Granit I	540
1033	Hauzenberger Granit II	450
1034	Hauzenberger Granit I	530
1035	Granit	580
1036	Hauzenberger Granit II	760
1037	Saldenburger Granit	850
1039	Patersdorfer Granit	850
1040	Kristallgranit II	1300
1041	Kristallgranit I	1070
1042	Redwitzit	590
1043	Dreisesselgranit	790
1044	Tittlinger Granit	810
1045	Saldenburger Granit	1100
1046	Quarzglimmerdiorit	1690
1047	Rinchnacher Granit	910
1048	Granodiorit	830
1049	Redwitzit	1950
1050	Hornblende-Glimmerdiorit	1010
1051	Diorit	1780
1052	Plagioklasdiorit	1010

Tabelle 10: (Fortsetzung)

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
1053	Titanitfleckendiorit	910
1054	Mischdiorit	900
1055	Kristallgranit I	1370
1056	Kristallgranit I	1510
1057	Diorit	1480
1058	Kristallgranit I	1710
1059	Kristallgranit I	1580
1060	Kristallgranit I	1360
1061	Kristallgranit I	1660
1062	Kristallgranit I	1080
1063	Kristallgranit I	1240
1064	Kristallgranit I	1390
1065	Kristallgranit I	1400
1066	Kristallgranit I	1140
1067	Kristallgranit I	1290
1068	Kristallgranit I	1170
1069	Kristallgranit II	1210
1070	Kristallgranit I	1120
1071	Kristallgranit I	1240
1072	Kristallgranit I	1450
1073	Hauzenberger Granit II	630
1074	Granodiorit	800
1075	Hauzenberger Granit I	740
1076	Hauzenberger Granit I+II	620
1077	Hauzenberger Granit I	620
1078	Granodiorit	650
1079	Hauzenberger Granit II	710
1080	Granodiorit	760
1081	Granodiorit	770
1082	Hauzenberger Granit II	640
1083	Granodiorit	750
1084	Granodiorit	840
1085	Hauzenberger Granit II	730
1086	Hauzenberger Granit II	780

Tabelle 10a: Mittelwerte und Variationen der Fluorgehalte in granitischen bis dioritischen Gesteinen

Gesteinsbezeichnung	n	$\bar{M}$	V	s	rel. s in %
Granit	38	742	450-1230	191	25,7
Granodiorit	10	806	750-850	38	4,7
Kristallgranit I	20	1307	840-1710	214	16,4
Diorit	8	1359	910-1950	416	30,6

n=Anzahl der Proben, $\bar{M}$ =Mittelwert, V=Variation, s=Standardabweichung

Tabelle 11: Korrelation zwischen Fluor und den chemischen Hauptelementen der Gesteine granitischer bis dioritischer Zusammensetzung des Bayerischen Waldes

F/Oxide	n	r	m	b	t-Test
F/SiO ₂	29	-0,54	-0,003	0,32	+
F/TiO ₂	29	0,58	0,042	0,07	+
F/Al ₂ O ₃	29	0,14	0,004	0,02	-
F/Fe ₂ O ₃	29	0,21	0,015	0,09	-
F/FeO	29	0,69	0,014	0,06	+
F/MnO	29	0,58	0,529	0,07	+
F/MgO	29	0,31	0,010	0,08	-
F/CaO	29	0,38	0,008	0,07	+
F/Na ₂ O	29	-0,30	-0,028	0,19	-
F/K ₂ O	29	-0,21	-0,008	0,12	-
F/P ₂ O ₅	29	0,76	0,149	0,05	+
F/H ₂ O ⁺	29	0,41	0,055	0,06	+

n=Anzahl der Proben, r=Korrelationskoeffizient, m=Steigung der Regressionsgerade, b=Schnittpunkt der Gerade mit der Y-Achse, t-Test=+(signifikant), t-Test=-(nicht signifikant)

Tabelle 11a: Korrelation zwischen Fluor und den chemischen Hauptelementen der Kristallgranite

F/Oxide	n	r	m	b	t-Test
F/SiO ₂	20	-0,28	-0,004	0,37	-
F/TiO ₂	20	0,23	0,047	0,10	-
F/Al ₂ O ₃	20	0,36	0,016	-0,11	-
F/FeO _{ges.}	20	0,30	0,014	0,08	-
F/MnO	20	-0,17	-0,460	0,15	-
F/MgO	20	-0,03	-0,003	0,13	-
F/CaO	20	0,16	0,015	0,10	-
F/Na ₂ O	20	0,45	0,063	-0,06	+
F/K ₂ O	20	0,11	0,012	0,07	-
F/P ₂ O ₅	20	0,35	0,098	0,10	-

Die Abkürzungen sind unter Tabelle 11 erläutert.

Die verwendeten chemischen Analysen der Hauptelemente zur Korrelationsberechnung wurden wie folgt bestimmt:

Silicium und Aluminium mit RFA, Wasser nach Dead-Stop-Methode (FARZANEH & TROLL, 1977) und die übrigen Elemente naßchemisch. Aus den Mittelwerten der Fluorgehalte und den Mittelwerten der SiO_2 -, TiO_2 -, $\text{FeO}_{\text{ges.}}$ -, MgO - und CaO -Gehalte der untersuchten Proben sind die Korrelationskoeffizienten berechnet und die Regressionsgeraden eingezeichnet worden (Abb. 15 bis 19). Die prozentuale Häufigkeitsverteilung des Fluors in den untersuchten Gesteinen ist in Abbildung 20 dargestellt. CORRENS (1956) gab die Durchschnittsgehalte des Fluors in Graniten zwischen 600 und 900 ppm an. Nach VINOGRADOV (1962) liegen die Durchschnittsgehalte bei 800 ppm. BOWDEN (1974) gab Fluorgehalte zwischen 1000 und 3000 ppm in Graniten verschiedener Alkalinität an. TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) haben für die Granite mit niedrigen Calciumgehalten einen Fluorgehalt von 850 ppm und für Granite mit hohen Calciumgehalten einen Fluorgehalt von 520 ppm veranschlagt. Dieses Verhalten konnte bei den untersuchten Graniten nicht festgestellt werden, denn während die Granite ($n=38$) mit einem mittleren Calciumgehalt von 1,33% einen Fluorgehalt von 742 ppm aufweisen, haben die Kristallgranite ($n=20$) mit einem mittleren Calciumgehalt von 1,99% einen Fluorgehalt von 1307 ppm. BAILEY (1977) stellte eine Übersicht über die Fluorgehalte in granitischen Gesteinen und Schmelzen auf. Die Fluorgehalte der granitischen Gesteine in verschiedenen Regionen unterscheiden sich manchmal doch erheblich von einander. KOZLOV (1974) gab folgende Variationen der Fluorgehalte für verschiedene Granite an:

- | | |
|--------------------------|------------------|
| 1. Palingene Granite | 0,06 bis 0,08% F |
| 2. Hypabyssische Granite | 0,08 bis 0,12% F |
| 3. Apogranite | um 0,30% F |

KANISAWA (1979) untersuchte die Fluorgehalte von granitischen Gesteinen von Nordost-Japan: Sie variieren zwischen 170 und 988 ppm. Die Korrelation zwischen Fluorgehalten und SiO_2 -Gehalten ist negativ. Diese Tendenz wurde auch bei der Untersuchung der Fluorgehalte der Gesteine granitischer Zusammensetzung des Bayerischen Waldes festgestellt. In der Literatur wurden allerdings auch positive Korrelationen gefunden.

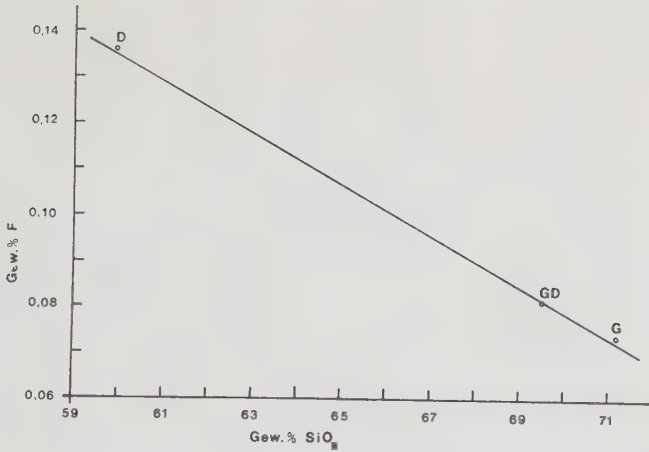


Abb. 15: Korrelation zwischen mittleren Fluorgehalten und mittleren SiO₂-Gehalten in verschiedenen Magmatiten ($r=-0,99$, $m=-0,006$, $b=0,45$).

D=Diorit (n=9), GD=Granodiorit (n=7), G=Granit (n=13)

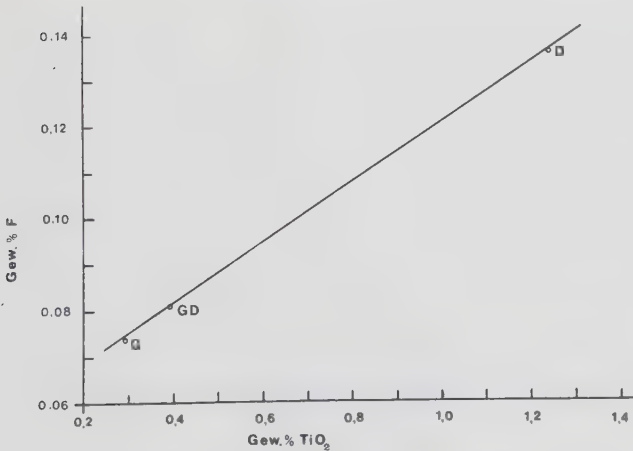


Abb. 16: Korrelation zwischen mittleren Fluorgehalten und mittleren TiO₂-Gehalten in verschiedenen Magmatiten ($r=0,99$, $m=0,065$, $b=0,06$).

Die Abkürzungen sind unter Abbildung 15 erläutert

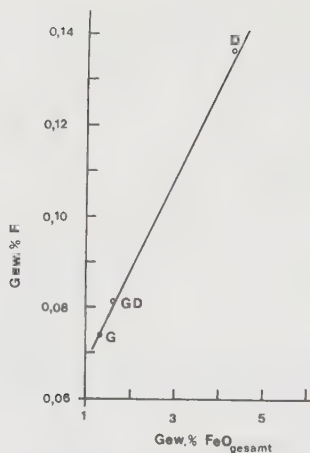


Abb. 17: Korrelation zwischen mittleren Fluorgehalten und mittleren $\text{FeO}_{\text{ges.}}$ -Gehalten in verschiedenen Magmatiten ($r=0,99$, $m=0,021$, $b=0,05$).

Die Abkürzungen sind unter Abbildung 15 erläutert

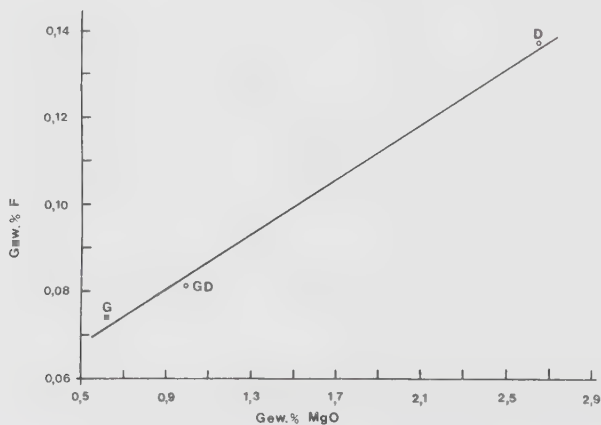


Abb. 18: Korrelation zwischen mittleren Fluorgehalten und mittleren MgO -Gehalten in verschiedenen Magmatiten ($r=0,99$, $m=0,031$, $b=0,05$).

Die Abkürzungen sind unter Abbildung 15 erläutert

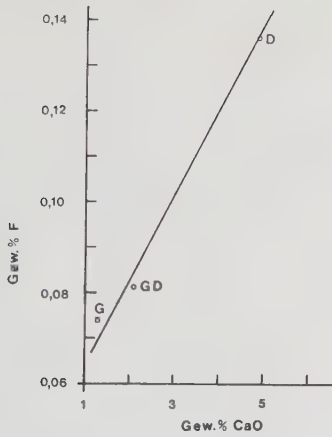


Abb. 19: Korrelation zwischen mittleren Fluorgehalten und mittleren CaO-Gehalten in verschiedenen Magmatiten ($r=0,99$, $m=0,019$, $b=0,05$).

Die Abkürzungen sind unter Abbildung 15 erläutert

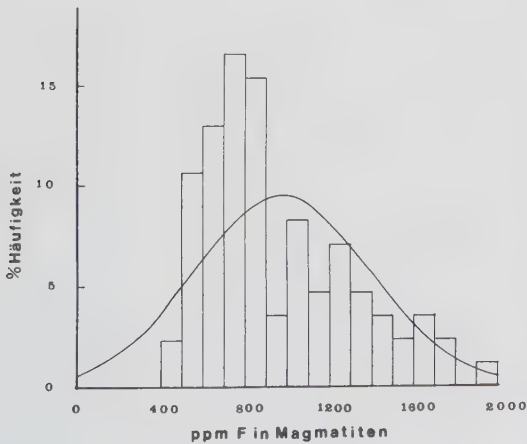


Abb. 20: Häufigkeitsverteilung von Fluor in Graniten, Kristallgraniten, Granodioriten und Dioriten des Bayerischen Waldes ($n=85$).

TABORSZKY(1962), der die plutonischen Gesteine des Odenwaldes untersuchte, findet z.B. eine positive Korrelation zwischen Fluorgehalten der Apatite und Kieselsäuregehalten der Gesteine.

6.1.3. Fluorgehalte der saueren Metamorphite

99 Metamorphite (darunter 12 Cordierit-Sillimanit-Gneise, 15 Perlgnese, 20 Körnelgnese, 8 Palite, 10 Anatexite und 34 Diatexite) wurden auf ihren Fluorgehalt untersucht (Tabelle 12). Die Cordierit-Sillimanit-Gneise bilden im Bayerischen Wald einen zusammenhängenden Zug, der sich nordöstlich des Pfahles erstreckt. Südwestlich der Pfahlliene kommen Gneise des gleichen Typs vor, die in Form großer Schollen in den Perlgnesen auftreten. Diese Gesteine waren bei der Metamorphose nicht stets den gleichen pT-Bedingungen ausgesetzt, weil teilweise anatektische Bedingungen erreicht wurden, die sich in anderen Zonen noch nicht einstellen konnten. Die Proben Nr. 3024, 3028, 3034 und 3036 zeigen z.B. anatektische Merkmale. Die Fluorgehalte dieser Gesteine haben eine große Variationsbreite und liegen zwischen 230 und 4200 ppm.

Neben Cordierit-Sillimanit-Gneisen haben die Perlgnese die größte räumliche Ausdehnung. Sie erstrecken sich vom Regensburger Wald bis zum Saldenburger Massiv südlich des Pfahles. Typisch für diese Gesteine ist das massenhafte Vorkommen von rundlichen, perligen Plagioklasblasten, die dem Gestein seinen Namen geben. Diese Gesteine zeigen ferner eine straffe Paralleltexur, die den Perlgnesen eine gewisse Bänderung verleiht. Wegen ihrer einheitlichen Paralleltexur und deutlich gröberkristallinen Gefüge von Plagioklasblasten kann ihre metamorphe Entstehung aus den Cordierit-Sillimanit-Gneisen nicht sicher gedeutet werden, obgleich viele Perlgnese Cordieritgneis-Einschlüsse führen. FISCHER(1965) neigt dazu, diese Gesteine als Blastomylonite anzusehen, die einer intensiven Temperung und damit einer Rekristallisation unterlagen. Die Fluorgehalte der Perlgnese schwanken zwischen 440 und 1520 ppm. Die Körnelgnese umhüllen die Kristallgranite (sie treten nur im Regensburger Wald auf) und bilden eine Übergangszone zwischen den Kristallgraniten und ihrem Gneisrahmen. Durch zunehmend auftretende große K-Feldspatporphyroblasten und Homo-

Tabelle 12: Fluorgehalte der Metamorphite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
3001	Biotit-Plagioklas-Perlgneis	440
3003	cordieritreicher Migmatit	430
3004	Diatexit	290
3005	Perlgneis	500
3006	Parablastomylonit	460
3007	Cordierit-Sillimanit-Gneis	620
3008	cordieritführender Perlgneis	670
3009	Perlgneis	570
3010	Diatexit	790
3011	Palit	800
3012	Palit	590
3013	Anatexit	480
3018	Diatexit	630
3020	Cordierit-Sillimanit-Gneis	540
3021	Perlgneis	560
3022	Cordierit-Sillimanit-Gneis	640
3023	Orthogneis	680
3024	Cordierit-Gneis	770
3025	Palit	960
3026	Biotit-Plagioklas-Gneis	970
3027	Cordierit-Sillimanit-Gneis	1400
3028	Cordierit-Sillimanit-Gneis	1030
3029	Palit	1520
3030	Palit	1060
3031	Biotit-Plagioklas-Blastomylonit	550
3032	Körneltgneis	1020
3033	Cordierit-Gneis	410
3034	Cordierit-Sillimanit-Gneis	890
3035	Biotit-Plagioklas-Blastomylonit	390
3036	Cordierit-Sillimanit-Gneis	4200
3037	Palit	1220
3038	Diatexit	800
3039	Perlgneis	820
3040	Perlgneis	830
3041	Körneltgneis	790
3042	Perlgneis	1130
3043	Körneltgneis	1270
3044	Perlgneis	760
3045	Cordierit-Sillimanit-Gneis	1100
3046	Bänderanatexit	960
3047	Diatexit	760
3048	Augengneis	1630
3049	Perlgneis	500
3050	Diatexit	1050
3051	Diatexit	1200
3054	Palit	1300
3055	Palit	900
3056	Gneis	920
3057	Anatexit	600
3058	Diatexit	580
3059	Hornblende-Diatexit	670

Tabelle 12: (Fortsetzung)

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
3060	cordieritführender Anatexit	580
3061	Körneltgneis	1640
3062	Diatexit	970
3063	Diatexit	1470
3064	Diatexit	710
3065	Diatexit	790
3066	Diatexit	1020
3067	Diatexit	1120
3068	Perltgneis	750
3069	Perltgneis	1520
3070	Perltgneis	630
3071	metablastischer Gneis	1100
3072	Perltgneis	1070
3073	Perltgneis	740
3074	Perltgneis	770
3075	Diatexit	630
3076	Diatexit	1940
3077	Diatexit	820
3078	Gneis	610
3079	Gneis	720
3080	Diatexit	330
3081	Diatexit	370
3082	Diatexit	430
3083	Diatexit	390
3084	Diatexit	330
3085	Körneltgneis	660
3086	Bändergtgneis	740
3087	Körneltgneis	530
3088	Körneltgneis	370
3089	Gneis	2000
3090	Körneltgneis	1300
3091	Körneltgneis	2430
3092	Gneis	880
3093	Körneltgneis	1480
3094	Körneltgneis	840
3095	Körneltgneis	1300
3096	Körneltgneis	1370
3097	Körneltgneis	1800
3098	Anatexit	650
3099	Körneltgneis	1780
3100	Anatexit	680
3101	Anatexit	1050
3102	Cordierit-Gneis	230
3103	Gneis	800
3104	Diatexit	800
3105	Diatexit	630
3106	Diatexit	730
3107	Diatexit	780

genisierung ihres Gefüges gehen sie aus den Gneisen hervor. Dabei verschwindet die Paralleltextur. FISCHER(1965) vertritt die Ansicht, daß die Gneise durch Mobilisierung ihres gesamten Stoffbestandes in situ granitisiert wurden und die Kristallgranite Umwandlungsprodukte dieser Gneise sind. Er tritt aber auch dafür ein, daß eine Zuwanderung von Kalium aus den Graniten in die Gneise stattgefunden hat. Diese Stoffzufuhr führte zur Granitisierung des Hüllgneises. Die Fluorgehalte der Körnelgneise variieren zwischen 370 und 1800 ppm. Die Körnelgneise sind stofflich und gefügemäßig weitgehend den Kristallgraniten ähnlich, auch in ihren Fluorgehalten. Die Kristallgranite stehen mit einem mittleren Fluorgehalt von 1307 ppm den Körnelgneisen mit einem mittleren Fluorgehalt von 1210 ppm gegenüber (Tabelle 10a und 12a). Die Palite bilden einen breiten Gesteinszug südlich der Pfahlzone und erstrecken sich bis in den Passauer Wald hinein. In ihren hornblende-freien Varietäten sehen die Palite durch das Auftreten von sehr großtafeligen K-Feldspateinsprenglingen den Körnelgneisen sehr ähnlich und sind möglicherweise mit ihnen genetisch verwandt, obwohl sie viel basischer (quarzärmer und Kalifeldspat-reicher) und heterogener sind. FRENTZEL(1911) gab diesen Gesteinen den Sammelnamen Palit. Der wechselnde Hornblendegehalt und damit der wechselnde Fluorgehalt der Palite ist durch die Auflösung amphibolitischer Schollen und ultrabasischer Gesteine während einer Metablastese hervorgerufen, das aus einer metablastisch überprägten basisch-saueren Metasediment-Metavulkanit-Abfolge abzuleiten ist (vgl. auch VOULTSIDIS, 1973). Die Palite sind also Hybridgesteine. Die Untersuchten Palite gehören zu den basischeren, hornblendehaltigen Typen. Die Fluorgehalte dieser Gesteine variieren je nach Hornblende-Biotitgehalten zwischen 590 und 1520 ppm. Die Fluorgehalte der Anatexite schwanken zwischen 430 und 1050 ppm, die der Diatexite zwischen 290 und 1940 ppm. Wenn man die mittleren Fluorgehalte der untersuchten Metamorphite vergleicht (Abb. 21), so findet man, daß die Cordierit-Sillimanit-Gneise und die Perlgneise in etwa die gleichen Fluorgehalte aufweisen. Die Fluorgehalte der Anatexite (620 ppm) steigen aber über die der Körnelgneise (1213 ppm) zu denen der Kristallgranite (1307 ppm) an. Diese Tendenz ist

auch bei den Alkalien zu beobachten. Die Alkaligehalte steigen nämlich von 4,1% K_2O , 2,8% Na_2O in Anatexiten über 4,5% K_2O , 3,0% Na_2O in Körnelgneisen nach 5,0% K_2O , 3,0% Na_2O in Kristallgraniten an. Diese Tatsache unterstützt die Ansichten von FISCHER(1965), daß die Kristallgranite palingene Produkte der Gneise sind, die durch Mobilisierung des Stoffbestandes und Kaliumzufuhr aus ihnen entstanden sind. Auch die Ergebnisse von EL GABY(1973) stimmen mit dieser Deutung überein.

Tabelle 12a: Mittelwerte und Variationen der Fluorgehalte in saueren Metamorphiten

Gesteinsbezeichnung	n	$\bar{M}$	V	s	rel. s in %
Cordierit-Sillimanit-Gneis	12	740	230-4200	321	43,4
Perlgneis	13	770	440-1520	309	40,1
Körnelgneis	16	1213	370-1800	543	44,8
Palit	8	1043	590-1520	297	28,5
Anatexit	7	620	430-1050	213	34,4
Diatexit	27	800	290-1940	359	44,9

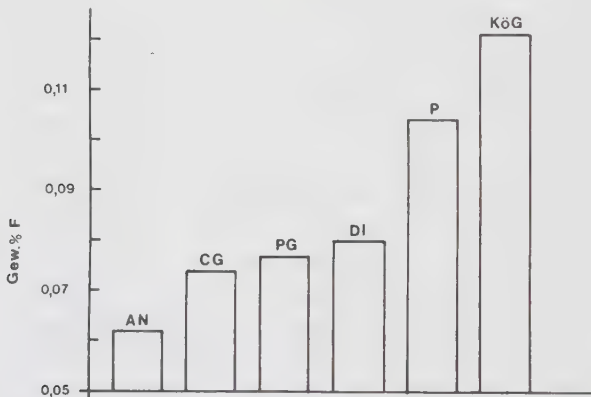


Abb. 21: Mittlere Fluorgehalte der Metamorphite des Bayerischen Waldes.

AN=Anatexit (n=10), CG=Cordierit-Sillimanit-Gneis (n=12), PG=Perlgneis (n=15), DI=Diatexit (n=34), P=Palit (n=8), KÖG=Körnelgneis (n=20)

Die hohen Fluorgehalte von 1043 ppm in Paliten gehen auf das Auftreten von wechselnden Biotit- und Hornblendegehalten auf Grund der unterschiedlich starken Auflösung amphibolitischer Schollen in diesen Gesteinen zurück. Der Grund für die niedrigen Fluorgehalte in Anatexiten (620 ppm) gegenüber den Fluorgehalten der mafitreicheren Diatexite (800 ppm) liegt in den höheren Fluorgehalten der Mafite selbst. Zwischen den Fluorgehalten und der Metamorphoseintensität läßt sich in den untersuchten Metamorphiten (Perlgneis-Metablastite, Anatexite, Diatexite) keine Beziehung erkennen. Ein Fluoranstieg ist aber durch Stoffzufuhr ohne Einwirkung des Metamorphosegrades am Beispiel der steigenden Fluorgehalte in Anatexiten über Körnelgneise bis zu Kristallgraniten ersichtlich. Die mittleren Fluorgehalte aller untersuchten Metamorphite ($n=107$) liegen bei 908 ppm. Die Häufigkeitsverteilung des Fluors in diesen Gesteinen ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Korrelation zwischen dem Fluor und anderen chemischen Hauptelementen (Tabelle 13) ergab folgende Ergebnisse:

Das Fluor nimmt signifikant mit Zunahme des SiO_2 ab. Eine signifikante positive Korrelation konnte zwischen Fluor und TiO_2 , MgO , K_2O sowie P_2O_5 festgestellt werden. Die positive Korrelation zwischen Fluor und TiO_2 , MgO , K_2O wird durch die Fluorgehalte der Biotite verursacht. Der Grund für die positive Korrelation von P_2O_5 liegt in den Fluorgehalten der Apatite. Die negative Korrelation des Fluors mit SiO_2 kommt sehr gut zum Ausdruck, wenn man die mittleren Fluorgehalte von Anatexiten mit 620 ppm (mittlerer SiO_2 -Gehalt 69,2%, $n=7$) mit den mittleren Fluorgehalt von Diatexiten mit 800 ppm (mittlerer SiO_2 -Gehalt 67,3%, $n=27$) und den mittleren Fluorgehalt der Körnelgneise von 1213 ppm (mittlerer SiO_2 -Gehalt 64,3%, $n=16$) vergleicht.

Die verwendeten chemischen Hauptelemente sind mit RFA, die Wassergehalte nach Dead-Stop-Methode (FARZANEH & TROLL, 1977) bestimmt.

Fluorgehalte und Fluorverteilung in metamorphen Gesteinen sind wenig untersucht. Nach FLEISCHER & ROBINSON (1963) ergeben die Analysen von 69 metamorphen Gesteinen einen Schwankungsbereich zwischen 60 und 1500 ppm F, sie geben dabei weder den Meta-

Tabelle 13: Korrelation zwischen Fluor und den chemischen Hauptelementen der untersuchten Metamorphite

F/Oxide	n	r	m	b	t-Test*
F/SiO ₂	72	-0,65	-0,0041	0,36	+
F/TiO ₂	72	0,69	0,0872	0,03	+
F/Al ₂ O ₃	72	-0,17	-0,0001	0,10	-
F/Fe ₂ O ₃	72	0,27	0,0161	0,08	-
F/FeO	72	-0,25	-0,0002	0,10	-
F/MnO	72	0,06	0,0820	0,09	-
F/MgO	72	0,52	0,0167	0,05	+
F/CaO	72	0,19	0,0070	0,08	-
F/Na ₂ O	72	-0,16	-0,0106	0,13	-
F/K ₂ O	72	0,35	0,0215	0,01	+
F/P ₂ O ₅	72	0,47	0,1021	0,07	+
F/H ₂ O ⁺	72	0,03	0,0038	0,10	-

*)+ = signifikant, - = nicht signifikant

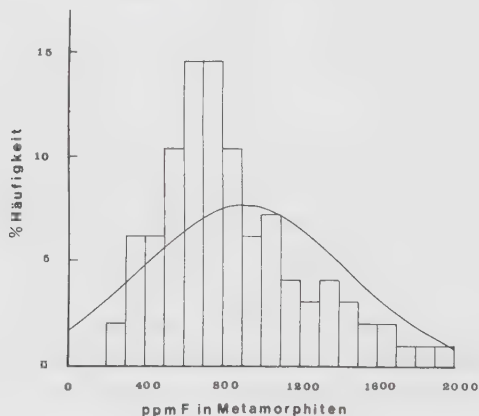


Abb. 22: Häufigkeitsverteilung von Fluor in 107 Metamorphiten des Bayerischen Waldes. Histogram

morphosegrad noch die Herkunft der Gesteine an. KOKUBU(1956) untersuchte basische metamorphe Gesteine Japans. Das Histogramm der Fluorverteilung dieser Gesteine zeigt ein Maximum zwischen 100 und 200 ppm F. SCHULZE(1974) findet in Ortho- und Paragneisen des Erzgebirgskristallins in etwa die gleichen Fluorgehalte. Für Phyllite, Glimmerschiefer, Para- und Orthogneise findet sie keine erheblichen Unterschiede im Fluorgehalt. Einen Metamorphoseeffekt läßt sich daraus nicht ablesen. Diese Befunde decken sich auch mit den Fluorgehalten der untersuchten Metamorphite des Bayerischen Waldes, in denen sich auch keine Intensität der Metamorphose bezüglich der Fluorgehalte erkennen läßt. Korrelationskoeffizienten zwischen Fluor und SiO_2 -Gehalten gibt SCHULZE(1974) 0,053 (n=16) an. Die Korrelation ist sehr schwach, so daß daraus kein genetischer Zusammenhang festgestellt werden kann.

6.1.4. Fluorgehalte der basischen Metamorphite

Bei den Paliten (Abschnitt 6.1.3.) wurde schon angedeutet, daß deren teilweiser hoher Hornblende- und Biotitgehalt aus aufgelösten basischen Schollen stammt. Die Einschlüsse in Paliten werden gegen den Passauer Wald häufiger und nehmen vereinzelt solche Mächtigkeiten an, daß sie nicht mehr aufgelöst und assimiliert werden konnten. Diese nicht aufgelösten Einschlüsse kann man bereits als kleine Komplexe von den umgebenden Gesteinen (Palite bzw. Diatexite) abgrenzen. Das Vorkommen von kleineren Schollen in dm bis m-Bereich zeugt für die Widerstandsfähigkeit dieser basischen Einschlüsse gegen Auflösung und Assimilation. Die Widerstandsfähigkeit wird durch die mechanische Festigkeit und Dichte dieser Gesteine verursacht. Die Vergesellschaftung der Amphibolitschollen mit Serpentiniten und ihre hohen Cr-Gehalte lassen ihre Ableitung von einem gabbroiden Körper als sicher erscheinen. Diese basischen Körper, die von FRENTZEL(1908, 1911) als Essexite bezeichnet wurden, nennt TROLL(1966) allgemein Metabasite. Im Vergleich zu ihren Nebengesteinen haben die Metabasite sehr hohe Fluorgehalte (Tabelle 14). Während in Metabasiten der Fluorgehalt zwischen 520 und 4100 ppm (Mittelwert: 2127 ppm) variiert, haben die Neben-

gesteine (Anatexite, Diatexite und Palite) Fluorgehalte zwischen 580 und 1300 ppm (Mittelwert: 804 ppm). Mit Ausnahme der Proben Nr. 3018, 3057 und 3060 führen die untersuchten Metabasite und ihre Nebengesteine Hornblenden. Biotit fehlt nur in Probe Nr. 5011. Die hohen Fluorkonzentrationen der Metabasite sind auf die hohen modalen Gehalte an Hornblenden und Biotiten zurückzuführen; die Metabasite enthalten nämlich zwischen 11,4 und 53 Vol.% Hornblende, sowie 4,4 bis 49,5 Vol.% Biotit, während die Nebengesteine zwischen 1 bis 17,9 Vol.% Hornblende und 4,6 bis 29,9 Vol.% Biotit führen (TROLL & WINTER, 1969).

Tabelle 14: Die Fluorgehalte der Metabasite und ihrer Nebengesteine

Nr.	Fluorgehalt (ppm) (Metabasite)	Nr.	Fluorgehalt (ppm) (Anatexite)
5001	2400	3003	1060
5002	3520	-	-
5003	3100	-	-
5004	1650	3054	1300
5005	1800	3055	900
5006	1800	3055	900
5007	1520	3056	920
5008	520	3057	600
5009	2600	3018	630
5010	4100	3058	580
5011	1250	3059	670
5012	1260	3060	580

6.1.5. Fluorkonzentrationen in verwitterten Magmatiten und Metamorphiten

36 Verwitterungsprodukte bzw. Zersatzgruse von Magmatiten (Tabelle 15) und 25 Verwitterungsprodukte bzw. Zersatzgruse von Metamorphiten (Tabelle 16) wurden auf ihren Fluorgehalt untersucht. In Magmatiten variiert das Fluor zwischen 280 und 1800 ppm (Mittelwert: 760 ppm), in Metamorphiten zwischen 240 und 1510 ppm (Mittelwert: 771 ppm). Eine Aussage über die Fluorverluste der Verwitterungsprodukte gegenüber ihren festen Ausgangsgestein ist schwierig zu treffen (Tabelle 17), da bei

Tabelle 15: Fluorgehalte der verwitterten Magmatite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
2001	Zersatzgrus des Schärdinger Granits	820
2002a	verwitterter Kristallgranit I (wenig zerstzt)	1080
2002b	verwitterter Kristallgranit I (zerstzt)	630
2002c	verwitterter Kristallgranit I (stark zerstzt)	650
2003b	hellbräunlich, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I	1160
2003c	dunkelbraun, autochthoner Zersatz von Kristallgranit II	1700
2004	Grus von Kristallgranit I	930
2005a	Grus von Quarzglimmerdiorit	1590
2005b	Grus von Quarzglimmerdiorit	1840
2006a	leicht angewitterter Kristallgranit I	1340
2006b	Grus von Kristallgranit I	1270
2007a	Flasergranitzersatz (1 m unter Oberfläche)	430
2007b	Flasergranitzersatz (2 m unter Oberfläche)	520
2007c	Flasergranitzersatz (3 m unter Oberfläche)	490
2007d	Flasergranitzersatz (4 m unter Oberfläche)	410
2007e	Flasergranitzersatz (5 m unter Oberfläche)	400
2007f	Flasergranitzersatz (6 m unter Oberfläche)	430
2007g	Flasergranitzersatz (7 m unter Oberfläche)	440
2007h	Flasergranitzersatz (8 m unter Oberfläche)	450
2008	Grus von Kaußinger Biotitgranit	1320
2009	Granitzersatz (2 m Teufe)	800
2010	Granitgrus des Fröhler Ganges	660
2011a	grauer Zersatz des Hauzenberger Granit II	620
2011b	weißlicher Zersatz des Hauzenberger Granit II	630
2012a	Granitzersatz	450
2012b	Granitzersatz (1 m über 2012a)	490
2012c	Granitzersatz (2 m über 2012a)	370
2012d	verbackene periglaziale Fließerde mit kindskopfgroße Steinbrocken (2,8 m über 2012a)	660
2013a	Dioritgrus	840
2013b	schalig angewitterte Absonderungs- rinden eines Dioritwollsacks	1000
2014	Grus von Hauzenberger Granit II	360
2015	Grus von Hauzenberger Granodiorit	870
2016	Grus von Hauzenberger Granit II	390
2017	angewitterter, muskovitführender Hauzenberger Granit II	280
2018	schlieriger, leicht angewitterter Hauzenberger Granit II	570
2019	angewitterter Hauzenberger Granit II	460

Tabelle 16: Fluorgehalte der verwitterten Metamorphite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (ppm)
4001	Biotit-Plagioklas-Perlgneis-Grus	510
4002	Biotit-Plagioklas-Gneis-Grus	240
4003	Zersatz von migmatischen Gneis	410
4004	zersetzter blastomylonitischer Gneis	420
4005	Grus von Hornblende-Diatexit	720
4006a	Grus von Perlgneis (7 m Teufe)	560
4006b	lehmiger Grus von Perlgneis (2 m Teufe)	780
4007	Zersatz von Perlgneis	580
4008a	Grus von lagigem Biotit-Plagioklas-Gneis	730
4008b	gelber toniger Grus (1 m über 4008a)	870
4008c	roter toniger Grus (2 m über 4008a)	900
4009	Zersatz von Diatexit	1330
4010	Diatexitgrus	1510
4011	Palitgrus	830
4012	Palitgrus	480
4013	rötlichbrauner Palitgrus	1300
4014	Zersatz von schlierigem Anatexit	710
4015	Zersatz von schlierigem Anatexit	690
4016a	Brockenzersatz von blastokataklastischen Biotitgneis	1090
4016b	loser Zersatz von blastokataklastischen Biotitgneis	1030
4017b	tiefgründiger Zersatz des cordierit-führenden Perlgneis	750
4018	Zersatz von Perlgneis	400
4019	Zersatz von Hornblende-Diatexit	930
4020a	Zersatz von schlierigem Anatexit	700
4020b	oberste Zersatzlage aus Anatexitersatz	810

manchen das Fluor zu-, bei manchen abgenommen hat. Diese Gehaltdifferenzen sind einmal auf Inhomogenität, zum anderen auf unterschiedlichen Verwitterungsgrad des Gesteins zurückzuführen. Abgesehen von Quarz stellen Feldspäte und Glimmer die Hauptbestandteile der saueren Gesteine dar. Wenn die Gesteine und damit ihre Minerale außerhalb ihres Bildungsbeereichs d.h. unter andere pT-Bedingungen gelangen, werden sie instabil. Die Feldspäte wandeln sich unter Einwirkung des Wassers bzw. von hydrothermalen Lösungen in Tonminerale, z.B. in Kaolinit, um. Aus Biotiten entstehen je nach den herrschenden Verwitterungsbedingungen Hydrobiotite, Kaolinite, Vermiculite, Amesite und Chlorite. Während zur Kaolinitbildung aus Feldspäten Fluor eingebaut wird, verlieren die Biotite bei der

Verwitterung, je nach Umwandlung unterschiedlich, ihre Fluor-
gehalte. Diese Tatsachen sind dafür maßgebend, daß die Ver-
witterungsprodukte, abgesehen von der Gesteinsinhomogenität,
unterschiedliche Fluorgehalte aufweisen oder auch Fluordefizite
zeigen. KORITNIG(1951) untersuchte Fluorgehalte der verwitter-
ten Granite vom Harz in einem Profil von 5 m. In diesen Ge-
steinen nimmt das Fluor vom Festgestein über das Verwitter-
ungsprodukt nach der Oberfläche ab. In einen Abstand von 30 cm
unter der Oberfläche kommt es wieder zu einer Fluorzunahme.
Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei einigen Verwitterungs-
profilen aus Gesteinen des Bayerischen Waldes festgestellt
werden. Der Grund dafür sind die anfänglichen Fluorverluste
aus den Glimmern, die aber durch die fortschreitende Verwitter-
ung der Alkalifeldspäte unter Tonbildung wieder kompensiert
werden, ja sogar wieder zu einer Fluorzunahme führen können.

Tabelle 17: Vergleich zwischen Fluorgehalten der Festgesteine
und solchen ihrer Verwitterungsprodukte

Nr.	Festgestein (ppm F)	Nr.	Verwitterungs- produkt (ppm F)	Zu- bzw. Abnahme des Fluors (ppm)
1001	800	2001	820	+20
1003	840	2004	930	+90
1004	670	2008	1320	+650
1006	1060	2009	800	-260
1007	590	2010	660	+70
1008	720	2011a	620	-100
1008	720	2011b	630	-90
1009	680	2012a	450	-230
1010	1030	2013a	840	-190
1015	840	2015	870	+30
3001	440	4001	510	+70
3005	500	4006a	560	+60
3009	570	4007	580	+10
3010	790	4010	1510	+720
3055	900	4011	830	-70
3011	800	4012	480	-320
3012	590	4013	1300	+710
3018	700	4020a	700	0

6.2. Fluorgehalte der Minerale

6.2.1. Fluorgehalte der Biotite von Magmatiten

37 Biotite der Magmatite (Tabelle 18) und 32 Biotite der verwitterten Magmatite (Tabelle 20) wurden analysiert. Die Fluorgehalte der Biotite variieren in Graniten zwischen 0,49 und 0,90% (n=18), in Kristallgraniten zwischen 0,67 und 0,96% (n=5), in Granodioriten zwischen 0,69 und 0,85% (n=6) und in Dioriten zwischen 0,42 und 0,55% (n=6). Die Fluorkonzentrationen der untersuchten Biotite steigen zunächst von Granit (Mittelwert: 0,69%) nach Granodiorit (Mittelwert: 0,75%) an, fallen aber in Dioriten (Mittelwert: 0,49) ab (Abb. 23). Der Grund für den Abfall der Fluorkonzentration in Biotiten von Dioriten liegt darin, daß die untersuchten Diorite neben Biotiten noch Hornblenden, Apatite und Titanite enthalten. Die Gesamtfluorkonzentration verteilt sich auf alle diese Komponenten. Die Biotite von

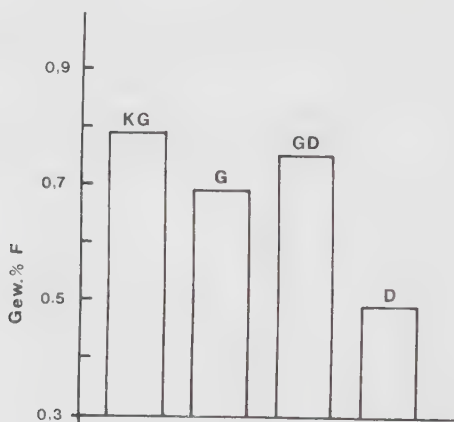


Abb. 23: Mittlere Fluorgehalte der Biotite von Magmatiten des Bayerischen Waldes.

KG=Kristallgranit I (n=5), G=Granit (n=18),
GD=Granodiorit (n=6), D=Diorit (n=6)

Tabelle 18: Fluorgehalte der Biotite der Magmatite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt(%)
1001	Biotit aus Schärdinger Granit	0,55
1002	Biotit aus Neustifter Granit	0,69
1003	Biotit aus Kristallgranit I	0,96
1004	Biotit aus Kaußinger Biotitgranit	0,59
1005	Biotit aus Schärdinger Granit	0,60
1006	Biotit aus Schärdinger Granit	0,57
1007	Biotit aus Granit des Fröhler Ganges	1,24
1008	Biotit aus Hauzenberger Granit II	0,77
1009	Biotit aus Ganggranit	0,72
1010	Biotit aus Hornblende-Glimmerdiorit	0,54
1014	Biotit aus Hauzenberger Granit II	0,88
1015	Biotit aus Hauzenberger Granodiorit	0,73
1016	Biotit aus Hauzenberger Granodiorit	0,74
1017	Biotit aus Hauzenberger Granodiorit	0,85
1019	Biotit aus Hauzenberger Granit I	0,68
1020	Biotit aus Hauzenberger Granit I	0,67
1023	Biotit aus Hauzenberger Granit II	0,71
1024	Biotit aus Hauzenberger Granodiorit	0,72
1025	Biotit aus Hauzenberger Granit I	0,89
1026	Biotit aus Saldenburger Granit	0,67
1036	Biotit aus Hauzenberger Granit II	0,81
1037	Biotit aus Saldenburger Granit	0,69
1043	Biotit aus Dreisesselgranit	0,49
1044	Biotit aus Tittlinger Granit	0,60
1045	Biotit aus Saldenburger Granit	0,90
1046	Biotit aus Quarzglimmerdiorit	0,42
1047	Biotit aus Rinchnacher Granit	0,67
1048	Biotit aus Granodiorit	0,69
1049	Biotit aus Redwitzit	0,76
1050	Biotit aus Hornblende-Glimmerdiorit	0,54
1052	Biotit aus Plagioklasdiorit	0,55
1053	Biotit aus Titanitfleckendiorit	0,42
1054	Biotit aus Mischdiorit	0,37
1066	Biotit aus Kristallgranit I	0,70
1067	Biotit aus Kristallgranit I	0,89
1071	Biotit aus Kristallgranit I	0,71
1072	Biotit aus Kristallgranit I	0,67

Kristallgraniten (Mittelwert: 0,79%) weisen hohe Fluorgehalte auf. Auch hier wie in den Gesteinen selbst steigen die Fluorgehalte von Anatexitbiotit über Körnelgneisbiotit nach Kristallgranitbiotit an. Der mittlere Fluorgehalt der gesamten untersuchten Biotite der Magmatite (n=37) liegt hier bei 0,70%. Die prozentuale Häufigkeitsverteilung des Fluors in Biotiten ist in Abbildung 24 dargestellt.

Tabelle 19: Fluorgehalte der Biotite der Metamorphite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt(%)
3001	Biotit aus Perlgneis	0,27
3003	Biotit aus Migmatit	0,32
3004	Biotit aus Diatexit	0,33
3005	Biotit aus Perlgneis	0,30
3007	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,41
3008	Biotit aus Perlgneis	0,25
3009	Biotit aus Perlgneis	0,32
3010	Biotit aus Diatexit	0,53
3011	Biotit aus Palit	0,40
3012	Biotit aus Palit	0,35
3013	Biotit aus Anatexit	0,26
3018	Biotit aus Diatexit	0,42
3021	Biotit aus Perlgneis	0,38
3022	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,61
3026	Biotit aus Biotit-Plagioklas-Gneis	0,34
3027	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,35
3028	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,30
3029	Biotit aus Palit	0,44
3030	Biotit aus Palit	0,47
3031	Biotit aus Blastomylonit	0,30
3032	Biotit aus Körnelgneis	0,42
3033	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,43
3034	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,41
3036	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,84
3037	Biotit aus Palit	0,45
3049	Biotit aus Perlgneis	0,30
3050	Biotit aus Diatexit	0,38
3051	Biotit aus Diatexit	0,56
3052	Biotit aus Diatexit	0,41
3053	Biotit aus Perlgneis	0,30
3054	Biotit aus Palit	0,44
3055	Biotit aus Palit	0,47
3056	Biotit aus Gneis	0,36
3057	Biotit aus Anatexit	0,26
3058	Biotit aus Diatexit	0,30
3059	Biotit aus Hornblende-Diatexit	0,27
3060	Biotit aus Anatexit	0,20
3088	Biotit aus Körnelgneis	0,63
3096	Biotit aus Körnelgneis	0,53
3097	Biotit aus Körnelgneis	0,59
3100	Biotit aus Anatexit	0,30
3101	Biotit aus Anatexit	0,54
3102	Biotit aus Cordierit-Gneis	0,34
3104	Biotit aus Diatexit	0,54
3105	Biotit aus Diatexit	0,58

Tabelle 20: Fluorgehalte der Biotite der verwitterten Magmatite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (%)
2001	Biotit aus Zersatzgrus des Schärdinger Granits	0,41
2002a	Biotit aus verwitterten Kristallgranit I	0,90
2002b	Biotit aus verwitterten Kristallgranit I	0,63
2002c	Biotit aus verwitterten Kristallgranit I	0,75
2003a	Biotit aus rötlich, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I	0,29
2003b	Biotit aus hellbräunlich, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I	0,66
2003c	Biotit aus dunkelbraun, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I	0,06
2004	Biotit aus Grus von Kristallgranit I	0,53
2005a	Biotit aus Quarzglimmerdioritgrus	0,40
2005b	Biotit aus Quarzglimmerdioritgrus	0,41
2006a	Biotit aus leicht angewitterten Kristallgranit I	0,68
2006b	Biotit aus Grus von Kristallgranit I	0,64
2007a	Biotit aus Flasergranitzersatz (1 m unter Oberfläche)	0,44
2007b	Biotit aus Flasergranitzersatz (2 m unter Oberfläche)	0,41
2007c	Biotit aus Flasergranitzersatz (3 m unter Oberfläche)	0,37
2007d	Biotit aus Flasergranitzersatz (4 m unter Oberfläche)	0,35
2007e	Biotit aus Flasergranitzersatz (5 m unter Oberfläche)	0,33
2007f	Biotit aus Flasergranitzersatz (6 m unter Oberfläche)	0,29
2007g	Biotit aus Flasergranitzersatz (7 m unter Oberfläche)	0,29
2007h	Biotit aus Flasergranitzersatz (8 m unter Oberfläche)	0,29
2008	Biotit aus Grus von Kaußinger Biotitgranit	0,56
2009	Biotit aus Granitzersatz (2 m Teufe)	0,32
2010	Biotit aus Granitgrus des Fröhler Ganges	0,49
2011a	Biotit aus grauen Zersatz des Hauzenberger Granit II	0,73
2011b	Biotit aus weißlichen Zersatz des Hauzenberger Granit II	0,67
2012a	Biotit aus Granitzersatz	0,18
2012b	Biotit aus Granitzersatz (1 m über 2012a)	0,31
2012c	Biotit aus Granitzersatz (2 m über 2012a)	0,33
2012d	Biotit aus verbackener periglazialer Fließerde mit kindskopfgroßen Steinbrocken	0,36
2013a	Biotit aus Dioritgrus	0,24
2013b	Biotit aus schalig angewitterten Absonderungsringen eines Dioritwollsacks	0,24
2018	Biotit aus schliefen, leicht angewitterten Hauzenberger Granit II	0,73

Tabelle 21: Fluorgehalte der Biotite der verwitterten Metamorphite

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Fluorgehalt (%)
4002	Biotit aus Biotit-Plagioklas-Gneisgrus	0,41
4003	Biotit aus Zersatz von migmatischen Gneis	0,43
4005	Biotit aus Grus von Hornblende-Diatexit	0,28
4006a	Biotit aus Perlgneisgrus(7 m Teufe)	0,23
4006b	Biotit aus lehmigen Perlgneisgrus(2 m Teufe)	0,23
4008a	Biotit aus Biotit-Plagioklas-Gneisgrus	0,18
4008b	Biotit aus gelben tonigen Grus(1 m über 4008a)	0,19
4008c	Biotit aus roten tonigen Grus(2 m über 4008a)	0,22
4009	Biotit aus Zersatz von diatektischen Gneis	0,41
4010	Biotit aus Diatexit-Grus	0,42
4011	Biotit aus Palitgrus	0,37
4012	Biotit aus Palitgrus	0,13
4013	Biotit aus rötlichbraunen Palitgrus	0,20
4014	Biotit aus Zersatz von schlierigen Anatexit	0,31
4015	Biotit aus Zersatz von schlierigen Anatexit	0,31
4016a	Biotit aus Brockenzersatz von blastokata- klastischen Biotitgneis	0,12
4016b	Biotit aus losen Zersatz von blastokata- klastischen Biotitgneis	0,15
4018	Biotit aus Perlgneisgrus	0,36
4019	Biotit aus Hornblende-Diatexit-Grus	0,39
4020a	Biotit aus Zersatz von schlierigen Anatexit	0,28
4020b	Biotit aus oberster Zersatzlage des Anatexitzersatzes	0,29

In Biotiten der verwitterten Magmatite variieren die Fluor-
gehalte zwischen 0,06 und 0,90% (Mittelwert = 0,45%, n=32,
s=0,19). Verglichen mit dem mittleren Fluorgehalt von Biotiten
der unverwitterten Magmatite von 0,70% F ergibt sich ein Fluor-
verlust von rund 36% durch die Verwitterung. In Tabelle 22
sind die Fluorgehalte einiger Biotite der Festgesteine und
ihrer Verwitterungsprodukte gegenüber gestellt. Hier kommen
Fluorverluste zwischen 5 und 68% vor. Die experimentellen
Untersuchungen (Abschnitt 7.1.) haben bestätigt, daß die Min-
erale mit hohen Magnesiumgehalten wie Phlogopite und Biotite
gegenüber magnesiumarmen bzw. magnesiumfreien Mineralen wie
z.B. Muskovite im Bezug der Fluorabgabe bei der Verwitterung
viel anfälliger sind. Nach SCHMIDT(1975) ist bei der Verwitter-
ung von Biotiten eine deutliche Tendenz zur Abnahme des Mag-
nesiumgehaltes verbunden, zugleich nehmen die K₂O-Gehalte der

Tabelle 22: Vergleich zwischen Fluorgehalten von Biotiten der Festgesteine und denen ihrer Verwitterungsprodukte

Biotite der Magmatite

Ausgangsgestein		Verwitterungsprodukte		Fluorverlust
Nr.	(%F in Biotit)	Nr.	(%F in Biotit)	(in %)
1001	0,55	2001	0,41	26
1003	0,96	2004	0,53	45
1004	0,59	2008	0,56	5
1006	0,57	2009	0,32	44
1007	1,24	2011	0,49	60
1008	0,77	2011a	0,73	5
1008	0,77	2011b	0,67	13
1009	0,72	2012a	0,18	75
1009	0,72	2012b	0,31	57
1009	0,72	2012c	0,33	54
1009	0,72	2012d	0,36	50
1010	0,54	2013a	0,24	56
1010	0,54	2013b	0,24	56

Biotite der Metamorphite

3005	0,30	4006a	0,23	23
3010	0,53	4010	0,42	21
3055	0,47	4011	0,37	21
3011	0,40	4012	0,13	68
3012	0,35	4013	0,20	43
3018	0,42	4019	0,39	7

verwitterten Proben erheblich ab. JACKS et. al. (1973), berichten das im Meerwasser die Hälfte des vorhandenen Fluors als MgF^+ -Komplex vorliegt. Diese starke Tendenz des Fluors, sich mit Magnesium zu verbinden, bewirkt auch die stärkeren Fluorverluste der Biotite durch die Verwitterung. Die Untersuchungen an einigen Verwitterungsprofilen (Tabelle 20 und 21) zeigen deutlich, daß es bei Biotiten zunächst zu einen Fluorverlust kommt, in der Nähe der Oberfläche aber die Fluorgehalte der Biotite wieder zunehmen. Dieses Verhalten führt zu der Annahme, daß es wahrscheinlich im Bereich des Grungwassers zu einem erneuten Fluoreinbau im Glimmer kommt. Die Umwandlungen der Biotite sind schon mehrfach untersucht worden:

KERR(1930): Umwandlung über einen gelartigen Zustand zu Kaolinit

WALKER(1949): Umwandlung zu Vermiculit

GRANT(1964): Umwandlung zu einer Mischung von Kaolinit und Amesit

WILSON(1966): Umwandlung zu Vermiculit-Chlorit mit Zonen von Kaolinit und Gibbsit

SEDDOH(1969): Umwandlung zu Vermiculit-Chlorit

EROSHCHEVSHAK(1970): Umwandlung zu Vermiculit-Chlorit

WILSON(1970): Umwandlung über Hydrobiotit, Vermiculit-Chlorit nach Vermiculit

FERLA & AZZARO(1972): Umwandlung über Hydrobiotit, Chlorit nach Chlorit-Vermiculit

In den untersuchten Verwitterungsproben sowohl magmatischer als auch metamorpher Herkunft kommen neben Biotiten noch durch Umwandlung entstandene Chlorite und Vermiculite vor. Die Trennung der Chlorite und Vermiculite war technisch nicht möglich, weil sie nicht vollkommen, sondern partiell umgewandelt waren. Es wurden somit nur Biotite untersucht, die makroskopisch den Biotiten im unverwitterten Gestein noch ähnlich waren.

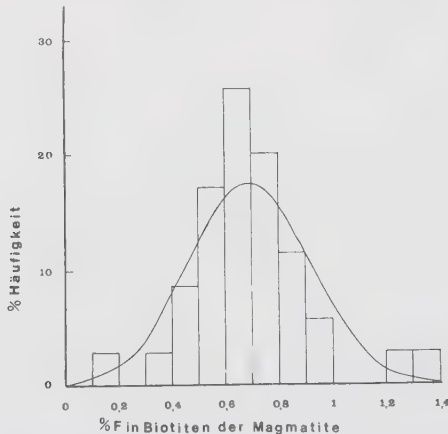


Abb. 24: Häufigkeitsverteilung von Fluor in 37 Biotiten der Magmatite aus dem Bayerischen Wald (Granite, Kristallgranite, Granodiorite und Diorite).

6.2.2. Fluorgehalte der Biotite von Metamorphiten

Die Fluorgehalte von 45 Biotiten der Metamorphite (Tabelle 19) und von 21 Biotiten der verwitterten Metamorphite (Tabelle 21) schwanken: bei Anatexiten zwischen 0,25 und 0,54% ($n=5$, $s=0,06$, $\bar{M}=0,30$), bei Perlgneisen zwischen 0,25 und 0,38% ($n=9$, $s=0,04$, $\bar{M}=0,31$), bei Cordierit-Sillimanit-Gneisen zwischen 0,30 und 0,84% ($n=8$, $s=0,18$, $\bar{M}=0,45$), bei Diatexiten zwischen 0,33 und 0,58% ($n=11$, $s=0,11$, $\bar{M}=0,45$) und bei Körnelgneisen zwischen 0,42 und 0,59% ($n=4$, $s=0,09$, $\bar{M}=0,54$). Die Biotite der Anatexite und Perlgneise sind die fluorärmsten der untersuchten Biotite. Die Fluorgehalte der Biotite aus Cordierit-Sillimanit-Gneisen und Diatexiten sind gleich. Die fluorreichsten aller Biotite sind solche aus Körnelgneisen mit einem mittleren Gehalt von 0,54% (Abb. 25). Wenn man die mittleren Fluorgehalte von Biotiten der Magmatite ($n=37$, $\bar{M}=0,70$) mit denen von Biotiten der Metamorphite ($n=45$, $\bar{M}=0,40\%$) vergleicht, so läßt sich ein Fluordefizit von rund 43% errechnen. Die niedrigen Fluorgehalte der Biotite von Metamorphiten gegenüber denen von Magmatiten läßt zumindest den Schluß zu, daß die Metamorphose mit einer Fluorabwanderung aus den Glimmern einhergeht. Eine Aussage über die Intensität der Metamorphose auf Grund der Fluorgehalte der Biotite kann aber nicht gemacht werden.

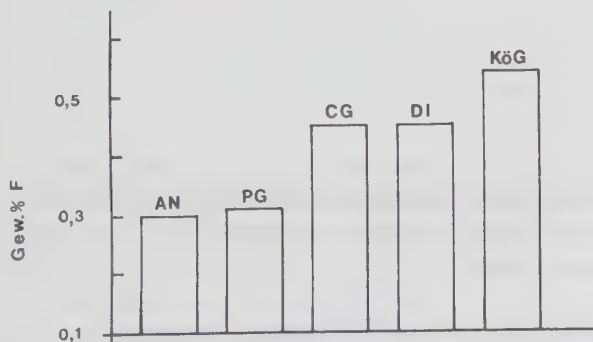


Abb. 25: Mittlere Fluorgehalte der Biotite von Metamorphiten des Bayerischen Waldes.

AN=Anatexit ($n=5$), PG=Perlgneis ($n=9$), CG=Cordierit-Sillimanit-Gneis ($n=8$), DI=Diatexit ($n=11$), KÖG=Körnelgneis ($n=4$)

Die prozentuale Häufigkeitsverteilung des Fluors in Biotiten der Metamorphite ist in Abbildung 26 dargestellt. In Biotiten der verwitterten Metamorphite schwanken die Fluorgehalte zwischen 0,12 und 0,43% ($n=21$, $s=0,10$, $\bar{M}=0,28$). Verglichen mit den mittleren Fluorgehalten der Biotite der unverwitterten Metamorphite von 0,40% F ergibt sich ein Fluordefizit von 30%. Die Fluorverluste der Biotite aus Magmatiten und Metamorphiten liegen prozentual in etwa gleich, sodaß bezüglich der Verwitterung keine Unterschiede bei den Biotiten dieser Gesteine zu beobachten sind.

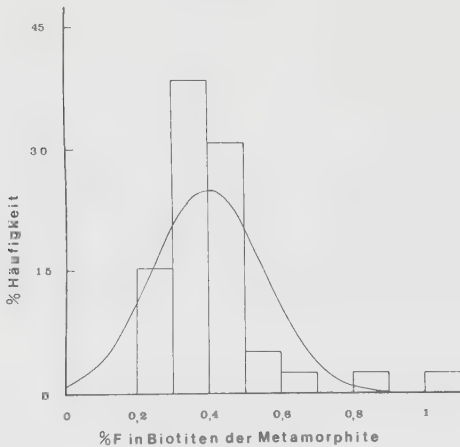


Abb. 26: Häufigkeitsverteilung von Fluor in 45 Biotiten der Metamorphite aus dem Bayerischen Wald (Anatexite, Perlgneise, Cordierit-Sillimanit-Gneise, Diatexite und Körnelgneise).

6.2.3. Fluorverteilung in koexistierenden Biotit- Hornblende- Paare

Die Fluorgehalte von 16 koexistierenden Biotit- und Hornblende-
paaren der Anatexite und ihrer basischen Einschlüsse wurden ana-
lysiert (Tabelle 23). Die Fluorgehalte der Hornblenden sind viel
niedriger als die der Biotite. Die Gehalte schwanken zwischen
0,04 und 0,35% (mittlerer Gehalt: 0,16% F). In koexistierenden
Biotiten variiert das Fluor zwischen 0,19 und 1,1% (mittlerer
Gehalt: 0,41% F). Die Fluorgehalte der Hornblenden steigen mit
Zunahme der Fluorgehalte der Biotite. Das Fluor verteilt sich
somit auf die beiden Phasen (Abb. 27). Die Korrelation zwischen
Fluor in Biotiten bzw. Hornblenden und den Gesamtfluorgehalten
der Gesteine ist signifikant positiv (Abb. 28 und 29).

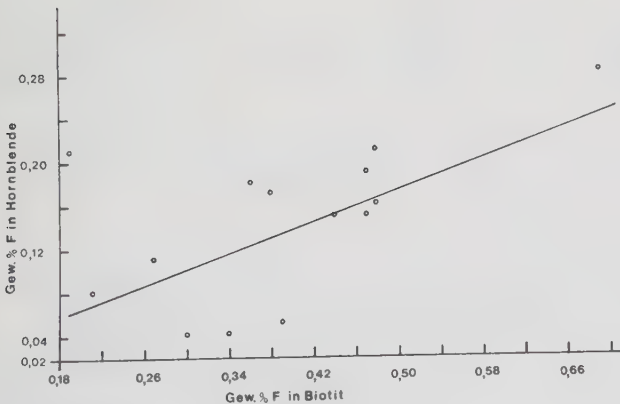


Abb. 27: Korrelation zwischen Fluorgehalte der koexistierenden
Biotite und Hornblenden ($n=14$, $r=0,56$, $m=0,31$, $b=0,023$).

GILLBERG(1964) stellte an koexistierenden Biotiten und Musko-
viten in Pegmatiten fest, daß die Biotite mehr Fluor als die
Muskovite enthalten. EKSTRÖM(1972) zeigte an koexistierenden
Ca-Amphibolen und Biotiten, daß die Amphibole weniger Fluor
als die Biotite enthalten. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch
DODGE & ROSS(1971), VGENOPOULOS(1971) sowie KANISAWA(1979).

Gegensätzliche Ergebnisse erzielten LARSEN & DRAISIN(1950) sowie BUTLER(1954), die koexistierende Biotite und Hornblenden in Graniten bzw. in Alkalisyeniten untersuchten. Sie fanden höhere Fluorgehalte in Hornblenden als in Biotiten.

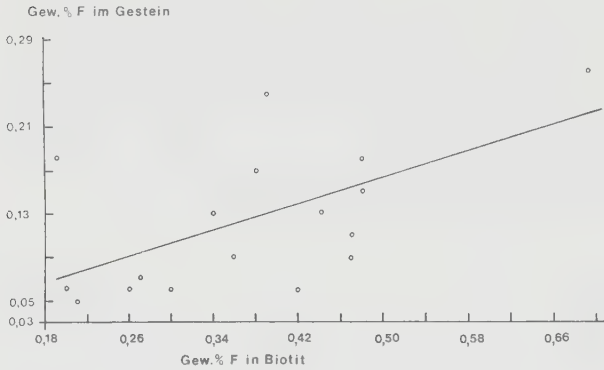


Abb. 28: Korrelation zwischen Fluorgehalt im Gestein und Fluorgehalt im Biotit ($n=17$, $r=0,57$, $m=0,29$, $b=0,02$).

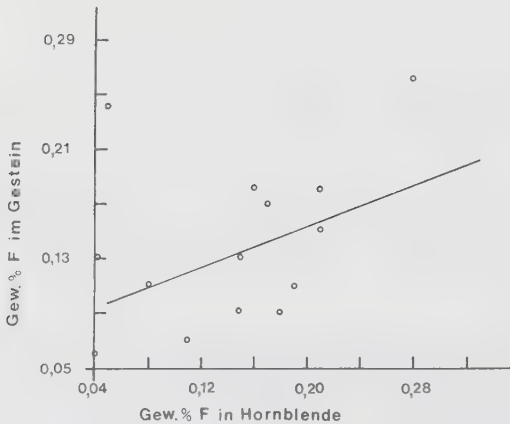


Abb. 29: Korrelation zwischen Fluorgehalt im Gestein und Fluorgehalt in Hornblende ($n=14$, $r=0,43$, $m=0,38$, $b=0,08$).

Tabelle 23: Die Fluorgehalte der koexistierenden Biotit-Hornblenden

Nr.	Gesteinsbezeichnung	Gesamtgestein	Hornblende	Biotit
		(%F)	(%F)	(%F)
5004	Metabasit	0,17	0,17	0,38
3054	Anatexit	0,13	0,15	0,44
5005	Metabasit	0,18	0,21	0,19
5006	Metabasit	0,18	0,16	0,48
3055	Anatexit	0,09	0,15	0,47
5007	Metabasit	0,15	0,21	0,48
3056	Anatexit	0,09	0,18	0,36
5001	Metabasit	0,24	0,05	0,39
3030	Anatexit	0,11	0,19	0,47
5008	Metabasit	0,05	0,08	0,21
3057	Anatexit	0,06	*	0,26
5009	Metabasit	0,26	0,28	0,69
3018	Anatexit	0,06	*	0,42
5010	Metabasit	0,41	0,22	1,10
3058	Anatexit	0,06	0,04	0,30
5011	Metabasit	0,13	0,35	*
3059	Anatexit	0,07	0,11	0,27
5012	Metabasit	0,13	0,04	0,34
3060	Anatexit	0,06	*	0,20

*) hornblende- bzw. biotitfrei

6.2.4. Zusammenhang zwischen Fluor und anderen chemischen Hauptelementen in Biotiten der Magmatite und Metamorphite

Zwischen den Fluorgehalten von 37 Biotiten und den Gehalten der chemischen Hauptelemente dieser Biotite wurden die Korrelationen berechnet (Tabelle 24). Die Korrelationen sind bei SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , Na_2O und H_2O (Abb. 30, 32, 34, 37, 38 und 40) negativ und äußerst schwach, so daß daraus kein genetischer Zusammenhang abgeleitet werden kann. Bei TiO_2 , MnO , MgO und K_2O (Abb. 31, 35, 36 und 39) sind die Korrelationen ebenfalls sehr schwach aber positiv. Eine signifikante positive Korrelation besteht aber nur im Falle des Fe_2O_3 (Abb. 33). Da die lineare Korrelation eine Normalverteilung voraussetzt, wurden zusätzlich die Spearmannskorrelation, die nicht mit einer Normalverteilung zusammenhängt, berechnet. Die Ergebnisse dieser

Korrelationen weichen nicht wesentlich von den linearen Korrelationen (mit Ausnahme von Fe_2O_3) ab.

Tabelle 24: Übersicht über die Korrelationskoeffizienten von Fluor mit chemischen Hauptelementen in Biotiten

F/Oxide	r	sr	m	b
F/SiO ₂	-0,026	-0,073	-0,003	0,58
F/TiO ₂	0,131	0,129	0,042	0,32
F/Al ₂ O ₃	-0,058	-0,086	-0,006	0,57
F/Fe ₂ O ₃	0,203	0,373	0,046	0,36
F/FeO	-0,138	-0,135	-0,011	0,65
F/MnO	0,128	0,204	0,246	0,40
F/MgO	0,036	0,019	0,003	0,43
F/CaO	-0,416	-0,315	-0,523	0,60
F/Na ₂ O	-0,147	-0,227	-0,147	0,49
F/K ₂ O	0,019	0,120	0,008	0,39
F/H ₂ O ⁺	-0,068	-0,052	-0,031	0,58

r=linearer Korrelationskoeffizient

sr=Spearman-Korrelationskoeffizient

VGENOPOULOS(1971) stellte am Beispiel von Biotiten aus Gesteinen aus dem Lepontin ebenfalls fest, daß nur im Falle des Fe_2O_3 eine signifikante positive Korrelation mit Fluor besteht. Die experimentellen Arbeiten von MUNOZ & LUDINGTON (1974 und 1977) mit Austauschversuchen von Fluor-Hydroxyl in synthetischen Muskoviten und in Biotiten zeigen, daß die Muskovite weniger Fluor einbauen können als die Biotite, und daß außerdem die Mg/Fe-Verhältnisse für den Fluoreinbau in Biotiten von grundlegender Bedeutung sind. Die starken Schwankungen von Al-Gehalten haben keinen signifikanten Einfluß auf den OH/F-Austausch. MUNOZ & LUDINGTON(1974) fanden, daß der Annit weniger Fluor aus der fluiden Phase aufnimmt als das Phlogopit. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung in der Natur, daß die Phlogopite im allgemeinen höhere Fluorge-

halte aufweisen als die Biotite. Auf Grund der Mg/Fe-Verhältnisse bei den Biotiten selbst, konnten weder die Untersuchungen von VGENOPOULOS(1971) noch die eigenen Ergebnisse der Fluorbestimmungen von Biotiten aus Gesteinen des Bayerischen Waldes eine signifikante Korrelation zwischen Fluor und Mg/Fe-Verhältnissen erbringen. Die Abweichungen von den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen mag darin liegen, daß die natürlichen Biotite über einen weiten Bereich von Sauerstoff-Fugazitäten und Temperaturen kristallisieren, während man bei den experimentellen Untersuchungen in einem engen Bereich arbeitet.

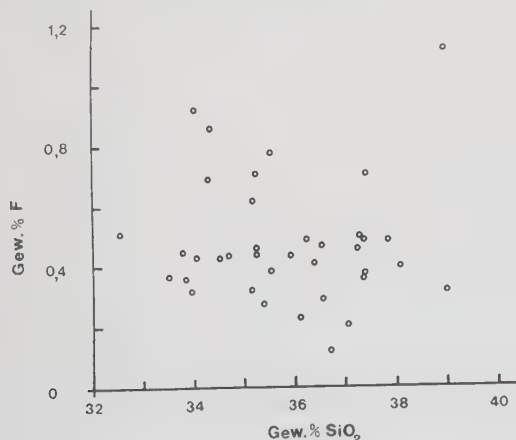


Abb. 30: Korrelation des Fluors mit SiO₂ in Biotiten.

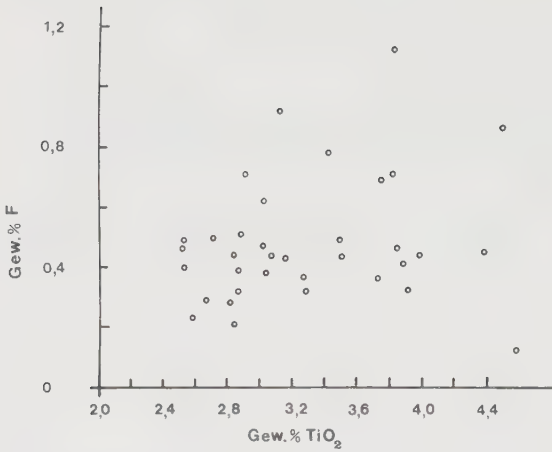


Abb. 31: Korrelation des Fluors mit TiO₂ in Biotiten.

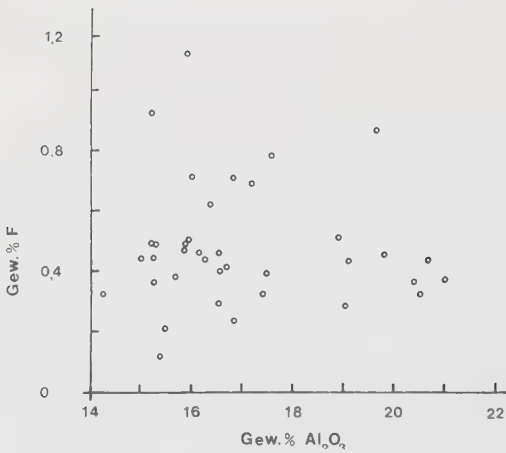


Abb. 32: Korrelation des Fluors mit Al₂O₃ in Biotiten.

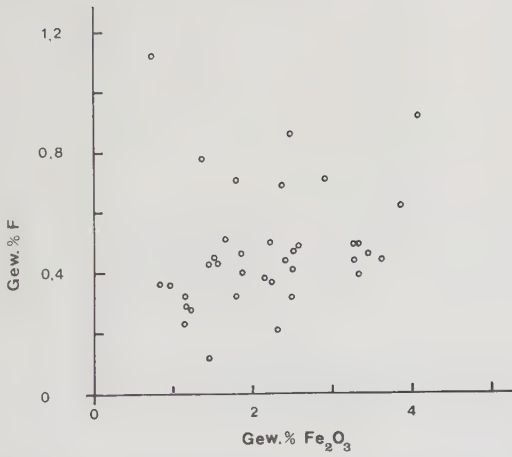


Abb. 33: Korrelation des Fluors mit Fe_2O_3 in Biotiten.

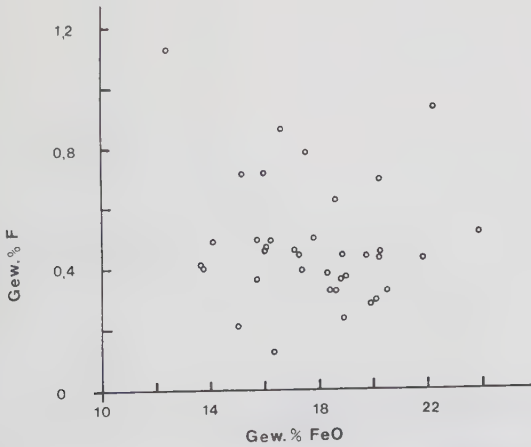


Abb. 34: Korrelation des Fluors mit FeO in Biotiten.

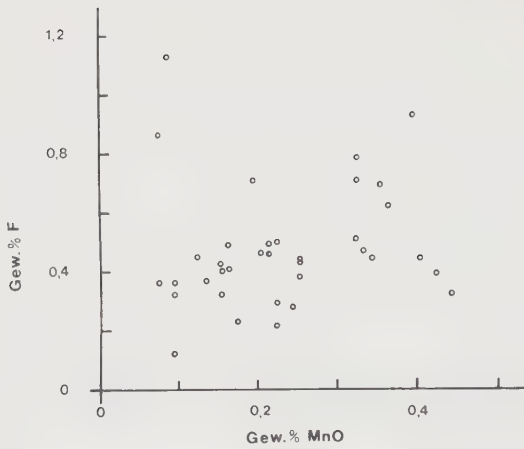


Abb. 35: Korrelation des Fluors mit MnO in Biotiten.

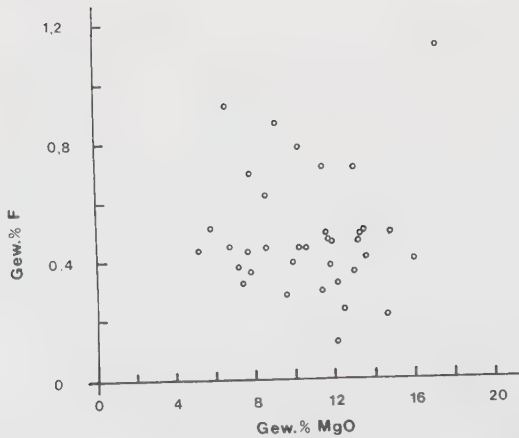


Abb. 36: Korrelation des Fluors mit MgO in Biotiten.

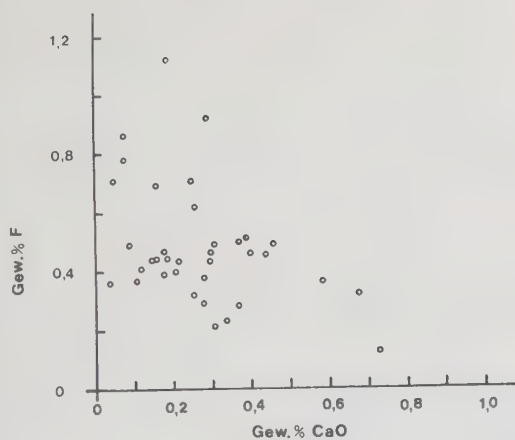


Abb. 37: Korrelation des Fluors mit CaO in Biotiten.

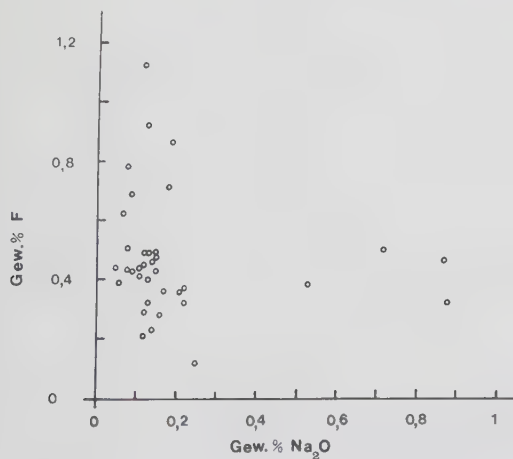


Abb. 38: Korrelation des Fluors mit Na₂O in Biotiten.

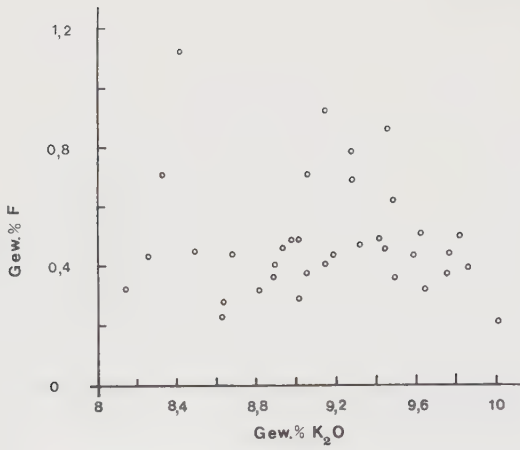


Abb. 39: Korrelation des Fluors mit K₂O in Biotiten.

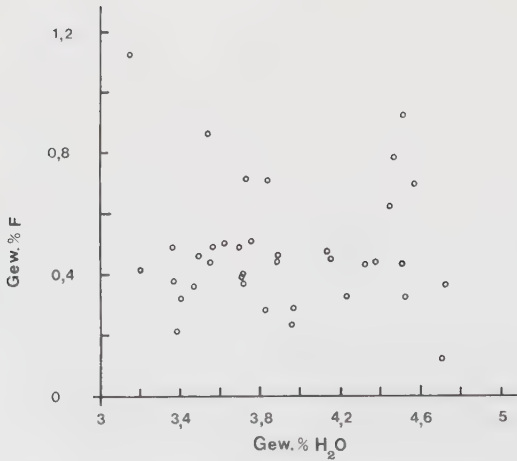


Abb. 40: Korrelation des Fluors mit H₂O⁺ in Biotiten.

7. Experimentelle Untersuchungen

Bei der natürlichen Verwitterung kommt es zur Abgabe des Fluors aus dem Gitter der Minerale (siehe Kapitel 6.1.5.). Bei der Metamorphose kommt es ebenfalls zu einer Verarmung des Fluors in fluorhaltigen Mineralen (siehe Kapitel 6.1.5.). Um diese Verhältnisse experimentell zu untersuchen, wurden zwei Untersuchungsreihen angestellt.

7.1. Untersuchung der Fluorabgabe in wässrigem Milieu

2 Phlogopite, 2 Muskovite, 3 Biotite, 2 Hornblenden, 1 Talk und 1 Kaolinit wurden ausgewählt. Jeweils genau 2 g des Minerals wurden eingewogen, in PE-Enghalsflaschen gegeben, mit 200 ml dest. H_2O (pH = 5,5) versetzt und gut verschlossen aufbewahrt. Da die Untersuchungen bei Raumtemperatur, 50 °C und 110 °C vonstatten gehen sollten, wurden die Proben, die bei 110 °C gelagert werden mußten, in Bomben aus V4A-Stahl mit einem inneren Durchmesser von 2 cm, einer Höhe von 11 cm und einer Wandstärke von 0,3 cm gegeben, mit 10 ml dest. H_2O versetzt und gut verschlossen (Silberdichtungen) im Autoklaven bei 110 °C unter einem CO_2 -Druck von 80 Atm. aufbewahrt. In Zeitabständen von 6, 12 und 18 Monaten wurden die Proben herausgenommen, sowohl ihre Fluorgehalte (Tabelle 25-27), als auch die Fluorgehalte der darüberstehenden wässrigen Lösungen (Tabelle 28) gemessen.

Die Fluorabgaben sind von Zeit und Temperatur abhängig, d.h. die abgegebene Fluormenge steigt mit Temperaturerhöhung und Dauer der Behandlung des Minerals mit Wasser. Die Fluorabgabe der Minerale ist unterschiedlich. Die Abgabe des Fluors steigt von Muskoviten über Biotit zu Phlogopiten an (Abb. 41-46). Talk gibt ebenfalls größere Mengen Fluor ab. Kaolinit verhält sich aber wie die Muskovite. Die Tendenz zur Abgabe des Fluors in wässrigem Milieu ist also bei Mineralen mit hohen Magnesiumgehalten größer als bei magnesiumarmen Mineralen. VGENOPOULOS(1971) untersuchte den Fluorgehalt der Hornblende Basel 1-b, die 7 Jahre unter dest. Wasser aufbewahrt war und stellte fest, daß selbst bei Raumtemperatur 750 ppm Fluor

Tabelle 25: Fluorabgabe in wässrigem Milieu bei Raumtemperatur (in ppm)

Nr.	Mineral	Anfangsgehalt	Gehalt nach 6 Monate	Gehalt nach 12 Monate	Gehalt nach 18 Monate
5	Phlogopit	27950	27945 (0,02) *	27935 (0,05) *	27930 (0,07) *
7877	Phlogopit	16000	15990 (0,06) *	15980 (0,13) *	15970 (0,19) *
7445	Muskovit	1910	1910 (0) *	1910 (0) *	1905 (0,26) *
7304	Muskovit	2800	2800 (0) *	2800 (0) *	2793 (0,25) *
5734	Biotit	3320	3320 (0) *	3315 (0,15) *	3310 (0,30) *
7868	Biotit	3360	3360 (0) *	3360 (0) *	3350 (0,30) *
7731	Biotit	2708	2708 (0) *	2700 (0,30) *	2690 (0,66) *
4269	Smaragdit	568	565 (0,53) *	565 (0,53) *	557 (1,94) *
7186	Hornblende	80	80 (0) *	80 (0) *	76 (5,0) *
12536	Talk	2454	2450 (0,16) *	2450 (0,16) *	2435 (0,77) *
1937	Kaolinit	263	260 (1,14) *	260 (1,14) *	255 (3,04) *

*) Fluorverluste in %

Tabelle 26: Fluorabgabe in wässrigem Milieu bei 50 °C (in ppm)

Nr.	Mineral	Anfangsgehalt	Gehalt nach 6 Monate	Gehalt nach 12 Monate	Gehalt nach 18 Monate
5	Phlogopit	27950	27930 (0,07) *	27920 (0,11) *	27910 (0,14) *
7877	Phlogopit	16000	15980 (0,13) *	15965 (0,22) *	15950 (0,31) *
7445	Muskovit	1910	1900 (0,52) *	1890 (1,05) *	1885 (1,31) *
7304	Muskovit	2800	2795 (0,18) *	2790 (0,36) *	2783 (0,61) *
5734	Biotit	3320	3310 (0,30) *	3305 (0,45) *	3297 (0,69) *
7868	Biotit	3360	3355 (0,15) *	3350 (0,30) *	3342 (0,54) *
7731	Biotit	2708	2700 (0,30) *	2693 (0,55) *	2680 (1,03) *
4269	Smaragdit	568	550 (3,17) *	540 (4,93) *	535 (5,81) *
7186	Hornblende	80	77 (3,75) *	75 (6,25) *	71 (11,25) *
12536	Talk	2454	2440 (0,57) *	2430 (0,98) *	2420 (1,39) *
1937	Kaolinit	263	255 (3,04) *	250 (4,94) *	245 (6,84) *

*) Fluorverluste in %

Tabelle 27: Fluorgehalte in wässrigem Milieu bei 110 °C (in ppm)

Nr.	Mineral	Anfangsgehalt	Gehalt nach 6 Monate	Gehalt nach 12 Monate	Gehalt nach 18 Monate
5	Phlogopit	27950	27900 (0,18) *	27870 (0,29) *	27860 (0,32) *
7877	Phlogopit	16000	15940 (0,38) *	15910 (0,56) *	15890 (0,69) *
7445	Muskovit	1910	1890 (1,05) *	1885 (1,31) *	1875 (1,83) *
7304	Muskovit	2800	2785 (0,54) *	2779 (0,75) *	2769 (1,11) *
5734	Biotit	3320	3280 (1,21) *	3265 (1,66) *	3260 (1,81) *
7868	Biotit	3360	3330 (0,89) *	3315 (1,34) *	3300 (1,79) *
7731	Biotit	2708	2680 (1,03) *	2673 (1,29) *	2660 (1,77) *
4269	Smaragdit	568	553 (2,64) *	546 (3,87) *	535 (5,81) *
7186	Hornblende	80	75 (6,25) *	71 (11,25) *	68 (15,0) *
12536	Talk	2454	2410 (1,79) *	2380 (3,02) *	2365 (3,63) *
1937	Kaolinit	263	247 (6,08) *	240 (8,75) *	235 (10,65) *

*) Fluorverluste in %

Tabelle 28: Fluorgehalte der überstehenden wässrigen Lösungen (in ppm)

Nr.	Mineral	Fluorabgabe bei Raumtemperatur			Fluorabgabe bei 50 °C			Fluorabgabe bei 110 °C		
		6	12	18	6	12	18	6	12	18
		(Monate)			(Monate)			(Monate)		
5	Phlogopit	4	11	16	15	22	31	42	73	85
7877	Phlogopit	8	14	22	16	31	42	53	84	106
7445	Muskovit	0	0	4	8	15	21	15	22	30
7304	Muskovit	0	0	5	4	8	14	11	18	26
5734	Biotit	0	3	8	10	12	18	32	46	57
7868	Biotit	0	0	9	4	8	15	26	41	54
7731	Biotit	0	5	12	6	12	23	16	31	42
4269	Smaragdit	0	0	4	14	23	29	16	19	31
7186	Hornblende	0	0	3	3	4	8	4	8	10
12536	Talk	0	3	14	10	21	30	39	68	83
1937	Kaolinit	0	0	4	6	10	16	12	18	24

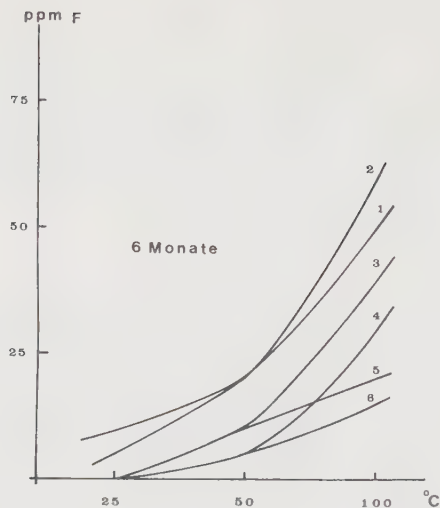


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der Fluorabgabe in wässrigem Milieu (1=Phlogopit Nr. 5, 2=Phlogopit Nr. 7877, 3=Biotit Nr. 5734, 4=Biotit Nr. 7868, 5=Muskovit Nr. 7445, 6=Muskovit Nr. 7304).

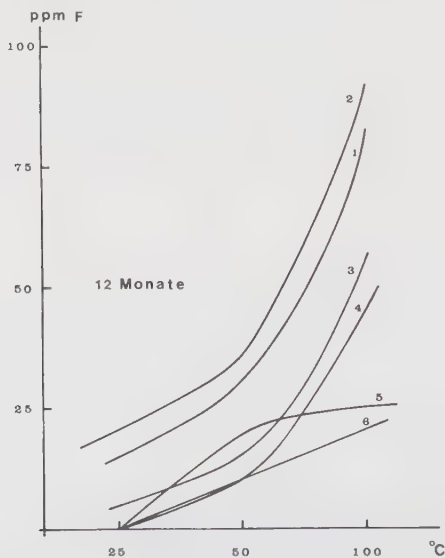


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit der Fluorabgabe im wässrigen Milieu. Die Abkürzungen sind unter Abbildung 41 erläutert.

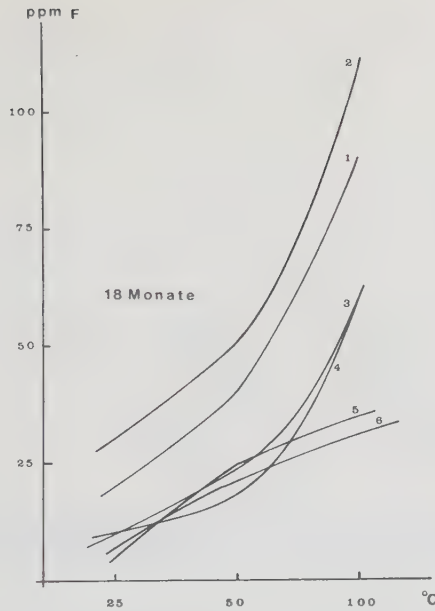


Abb. 43: Temperaturabhängigkeit der Fluorabgabe in wässrigem Milieu. Die Nummern sind unter Abbildung 41 erläutert.

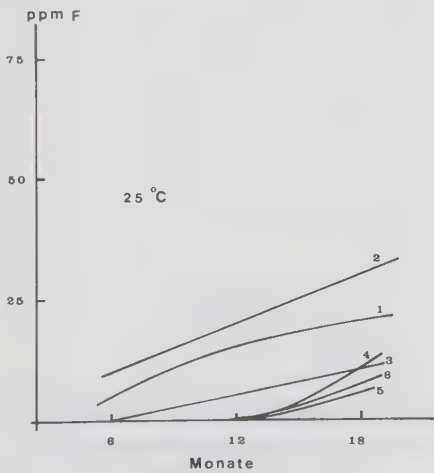


Abb. 44: Zeitabhängigkeit der Fluorabgabe in wässrigem Milieu. Die Nummern sind unter Abbildung 41 erläutert.

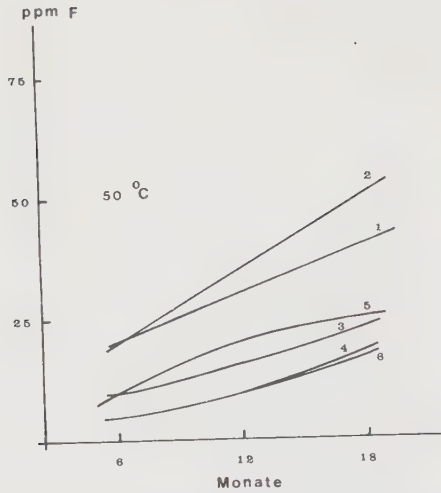


Abb. 45: Zeitabhängigkeit der Fluorabgabe in wässrigem Milieu.
Die Nummern sind unter Abbildung 41 erläutert.

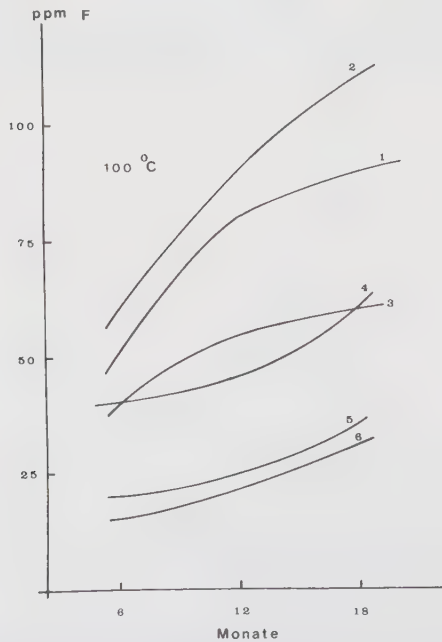


Abb. 46: Zeitabhängigkeit der Fluorabgabe in wässrigem Milieu.
Die Nummern sind unter Abbildung 41 erläutert.

(25% des Anfangsgehaltes) aus der Hornblende abgegeben wurde. Die Untersuchungen zeigen, daß das Fluor in Gesteinen und Silikatmineralen in Anwesenheit von Wasser auch bei niedrigem Metamorphosegrad mobil sein kann, wenn man die experimentelle, geologisch gesehen sehr kurze Reaktionszeit berücksichtigt.

7.2. Untersuchung der Fluorabgabe durch trockenes Erhitzen der Minerale

Zur Untersuchung wurden 2 Phlogopite, 3 Biotite, 3 Muskovite, 3 Hornblenden, 1 Apatit, 1 Talk, 1 Serpentin und 1 Kaolinit ausgewählt. Die Minerale wurden genau eingewogen und im Platintiegel für 2 Std. bei Temperaturen von 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C und 1000 °C im Muffelofen gelagert. Danach wurden die Fluorgehalte gemessen (Tabelle 29). Die Untersuchungen zeigen, daß mit Ausnahme von Hornblenden und Kaolinit die Fluorabgabe in 2 Stufen erfolgt. Ein Teil des Fluors entweicht bei Glimmer, Talk und Serpentin schon bei 200 °C, die Hauptmenge allerdings bei höheren Temperaturen. Die Amphibole sind bis 800 °C im Bezug der Fluorabgabe stabil, sie geben aber bei Temperaturerhöhung auf 1000 °C 62 bis 93% ihres Anfangsgehaltes ab. Die Muskovite geben größere Mengen Fluor schon ab 600 °C ab und haben bei 1000 °C 57 bis 79% ihres Anfangsgehaltes verloren. Ziemlich stabil verhalten sich Phlogopite, Biotite, Talk und Serpentin. Die Fluorabgabe liegt hier zwischen 10 und 25%. Das Kaolinit verlor bei 1000 °C 77% seines Anfangsgehaltes. Das Apatit gibt ab 200 °C bis 800 °C kontinuierlich sein Fluor ab, und bei 1000 °C entsteht ein Fluorverlust von 52% (Abb. 47-51). Untersuchungen der Fluorabgabe der Biotite, Hornblenden und Muskovite bei Temperaturerhöhung von VGENOPOULOS (1971) kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Auf die Frage, in welcher Form das Fluor aus dem Gitter entweichen kann, muß anhand des Beispiels von Apatit geantwortet werden, daß die Fluorabgaben sowohl in Form von HF als auch in Form von SiF_4 bzw. H_2SiF_6 möglich sind. Bei keinem der untersuchten Minerale konnte eine vollkommene Fluorabgabe innerhalb der Lagerzeit beobachtet werden. Ein thermodynamisches Gleichgewicht kann daraus nicht geschlossen werden. Die Möglichkeit der höheren Fluorabgabe

mit längerer Lagerzeit ist gegeben. Die Minerale verhalten sich aber beim Tempern unterschiedlich. Die geringeren Fluorverluste der Minerale mit hohen Magnesiumgehalten zeigen die starke Bindung des Fluors mit Magnesium an.

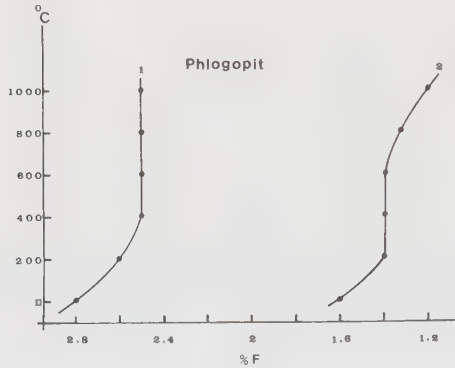


Abb. 47: Fluorabgabe mit steigender Temperatur (Phlogopite).
1=Phlogopit Nr. 5, 2=Phlogopit Nr. 7877

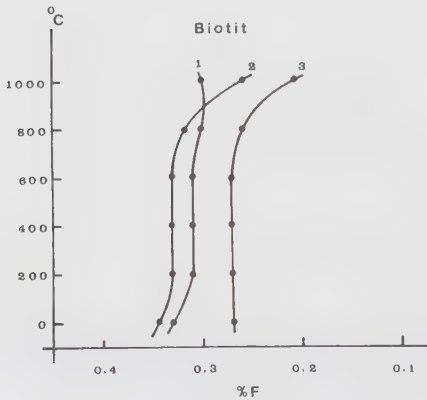


Abb. 48: Fluorabgabe mit steigender Temperatur (Biotite).
1=Biotit Nr. 5734, 2=Biotit Nr. 7868, 3=Biotit Nr. 7731

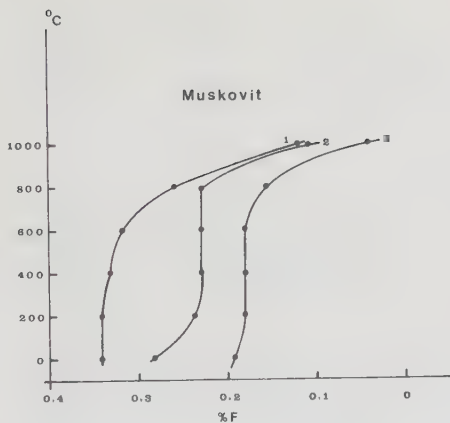


Abb. 49: Fluorabgabe mit steigender Temperatur (Muskovite).
1=Muskovit Nr. 7304, 2=Muskovit Nr. 1, 3=Muskovit Nr. 7445

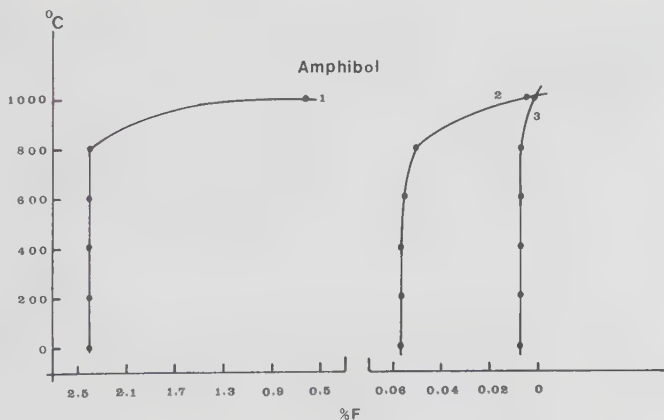


Abb. 50: Fluorabgabe mit steigender Temperatur (Amphibole).
1=Grammatit Nr. 4433, 2=Smaragdit Nr. 4269, 3=Hornblende Nr. 7186

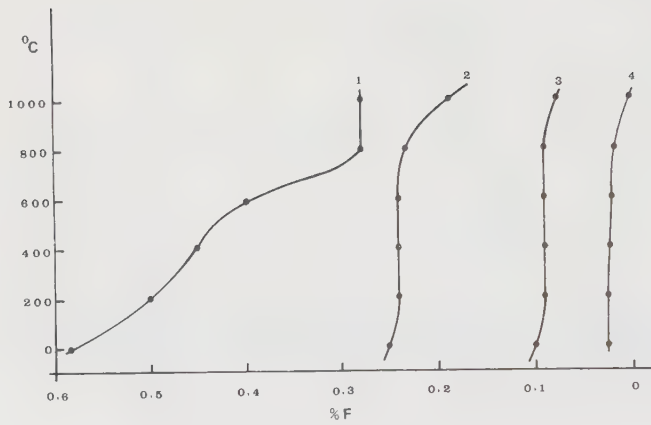


Abb. 51: Fluorabgabe mit steigender Temperatur (verschiedene Minerale)
1=Apatit Nr.1, 2=Talk Nr. 12536, 3=Serpentin Nr. 7727, 4=Kaolinit Nr. 1937

Tabelle 29: Fluorabgabe aus dem Gitter einiger Minerale in Abhängigkeit von Temperaturerhöhung

Nr.	Mineral	Anfangs- gehalt(%)	200 °C		400 °C		600 °C		800 °C		1000 °C	
			Gehalt(%)		Gehalt(%)		Gehalt(%)		Gehalt(%)		Gehalt(%)	
5	Phlogopit	2,8	2,6(7,1)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*	2,5(10,7)*
7877	Phlogopit	1,6	1,4(12,5)*	1,4(12,5)*	1,4(12,5)*	1,4(12,5)*	1,4(12,5)*	1,4(12,5)*	1,3(18,7)*	1,3(18,7)*	1,2(25,0)*	1,2(25,0)*
7731	Biotit	0,27	0,27(0)*	0,27(0)*	0,27(0)*	0,27(0)*	0,27(0)*	0,27(0)*	0,26(3,7)*	0,26(3,7)*	0,21(22,0)*	0,21(22,0)*
5734	Biotit	0,33	0,31(6,1)*	0,31(6,1)*	0,31(6,1)*	0,31(6,1)*	0,31(6,1)*	0,31(6,1)*	0,30(9,1)*	0,30(9,1)*	0,30(9,1)*	0,30(9,1)*
7868	Biotit	0,34	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,32(5,9)*	0,32(5,9)*	0,26(23,5)*	0,26(23,5)*
7445	Muskovit	0,19	0,18(5,3)*	0,18(5,3)*	0,18(5,3)*	0,18(5,3)*	0,18(5,3)*	0,18(5,3)*	0,16(15,8)*	0,16(15,8)*	0,04(78,9)*	0,04(78,9)*
7304	Muskovit	0,28	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,23(17,9)*	0,12(57,1)*	0,12(57,1)*
1	Muskovit	0,34	0,34(0)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,33(2,9)*	0,26(23,5)*	0,26(23,5)*	0,11(67,6)*	0,11(67,6)*
7186	Hornblende	0,008	0,008(0)*	0,008(0)*	0,008(0)*	0,008(0)*	0,008(0)*	0,008(0)*	0,007(12,5)*	0,007(12,5)*	0,003(62,5)*	0,003(62,5)*
4269	Smaragdit	0,057	0,057(0)*	0,057(0)*	0,057(0)*	0,057(0)*	0,057(0)*	0,057(0)*	0,053(7)*	0,053(7)*	0,004(93,0)*	0,004(93,0)*
4433	Grammatit	2,4	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	2,4(0)*	0,62(74,2)*	0,62(74,2)*
1	Apatit	0,58	0,50(13,8)*	0,45(22,4)*	0,45(22,4)*	0,45(22,4)*	0,45(22,4)*	0,45(22,4)*	0,28(51,7)*	0,28(51,7)*	0,28(51,7)*	0,28(51,7)*
12536	Talk	0,25	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,24(4)*	0,19(24)*	0,19(24)*
7727	Serpentin	0,10	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,09(10)*	0,08(20)*	0,08(20)*
1937	kaolinit	0,026	0,026(0)*	0,024(7,7)*	0,024(7,7)*	0,024(7,7)*	0,024(7,7)*	0,024(7,7)*	0,021(19,2)*	0,021(19,2)*	0,006(76,9)*	0,006(76,9)*

*) Fluorabgabe in %

8. Danksagung

Zusätzlich zur eigenen Probenahme wurden die Fluorgehalte von folgenden Proben gemessen; Für die Überlassung dieser Proben danke ich den betreffenden Herren:

45 Alkalibasalte mit chemischen Analysen der Hauptelemente von Herrn Prof. Dr. H.G. HUCKENHOLZ.

64 Kristallgranite und Gneise mit chemischen Analysen der Hauptelemente von Herrn Dr. G. PROPACH.

18 koexistierende Biotit-Hornblende-Paare, sowie ihre Muttergesteine mit chemischen Analysen der Hauptelemente von Herrn Prof. Dr. G. TROLL.

3 koexistierende Phlogopit-Richterit-Paare aus südafrikanischen Kimberliten von Herrn Prof. Dr. K. AOKI.

Die Berechnungen der Häufigkeitsverteilungen und Korrelationen wurden mit freundlicher Erlaubnis von Herrn Dr. K. BUNZL an Computeranlagen der Gesellschaft für Strahlenforschung und Umweltschutz, Neuherberg durchgeführt.

9. Zusammenfassung der Ergebnisse

9.1. Zur Analytik

Obwohl umfangreiche chemische Analysen der Silikatminerale und Gesteine aus der Literatur zur Verfügung stehen, besteht ein Mangel an Fluorspurenbestimmungen. Das hängt sicher mit den schwierigen analytischen Bestimmungsmethoden des Fluors zusammen. Da das Fluor das starke Bestreben hat, mit Metallionen Komplexe zu bilden, muß es zu seiner Bestimmung von diesen Störionen abgetrennt werden. In der Regel wurde bisher die Gesteinsprobe alkalisch aufgeschlossen und das Fluor aus stark saurem Milieu mit Wasserdampfdestillation als H_2SiF_6 freigesetzt. Die Anwendung der Wasserdampfdestillationsmethode ist zeitaufwändig und der Ablauf nicht ganz störungsfrei. Zur Abtrennung des Fluors wurde auch die Pyrohydrolysetechnik angewandt. Die Literaturangaben über die Pyrohydrolysezeit und Temperatur schwanken zwischen 45 min. und 2,5 Std. mit Temperaturschwankungen zwischen 650 °C und 950 °C. Der Einsatz

eines Induktionsofens und der Zusatz von Kieselsäure zu den Proben ermöglichte bei Temperaturen über 1200 °C pyrohydrolytisch in einer Zeit von 15 min. das Fluor quantitativ aus dem Silikatgitter auszutreiben und mit einer ionenselektiven Fluoridelektrode unter Anwendung der Standard-Additionstechnik zu bestimmen. Es können so nicht nur Fluorgehalte unter 5 ppm ohne Schwierigkeit bestimmt werden, sondern auch höhere Gehalte (z.B. um 48%, in CaF_2). Die Präzision der entwickelten Methode wurde anhand der gut untersuchten Referenzproben des USGS überprüft.

9.2. Fluor in Alkalibasalten

In Alkalibasalten (n=45) steigen die Fluorgehalte von Olivinbasalt, Nephelinbasanit über Olivinnephelinit nach Melilith-Olivinnephelinit an. Die Korrelationen zwischen Fluor und den chemischen Hauptelementen sind bei SiO_2 signifikant negativ und bei TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO und P_2O_5 signifikant positiv. Die Korrelationen mit anderen chemischen Hauptelementen sind nicht signifikant. Die Signifikanz der Korrelation mit P_2O_5 wird durch die Fluorgehalte der Apatite verursacht. Die Einschlüsse in Titanaugiten (z.B. Apatit) bewirken die signifikante Korrelation für TiO_2 und CaO , wenn man von eventuellen Fluorgehalten der Pyroxene selbst absieht. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung des Fluors in Alkalibasalten liegt zwischen 700 und 800 ppm. In den untersuchten Basalten spielen die Alkalien keine signifikante Rolle. Das geochemische Verhalten des Fluors wird aber maßgeblich durch Calcium beeinflusst.

9.3. Fluor in Graniten und granitoiden Magmatiten

Fluor nimmt in Magmatiten (n=85) von Granit, Granodiorit bis Diorit zu. Eine Ausnahme ist bei Fluorgehalten der Kristallgranite zu ersehen, denn sie sind fast so fluorreich wie die Diorite. Durch Metasomatose unter Fluorzufuhr sind nämlich diese Gesteine aus Gneisen entstanden. Diese Tendenz ist aus der Fluorzunahme von Anatexiten mit 620 ppm, der Körnelgneise mit 1210 ppm und Kristallgranite mit 1307 ppm gut ersichtlich. Die Korrelationen zwischen Fluor und anderen chemischen Haupt-

elementen ergeben für SiO_2 eine signifikante negative Korrelation und für TiO_2 , FeO , MnO , CaO , P_2O_5 und H_2O^+ eine signifikante positive Korrelation. Die Fluorgehalte der Glimmer, Hornblenden und Apatite (bei Dioriten auch der Titanite) sind der Grund für die positive Korrelation des Fluors mit den aufgezählten Oxiden. In Kristallgraniten ist die Korrelation mit Na_2O signifikant positiv, und das ist selbst ein Hinweis für die Veränderung dieser Gesteine durch die Metasomatose. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung des Fluors liegt zwischen 700 und 800 ppm. Eine Fluorzunahme mit Steigung der Kieselsäuregehalte in saueren Magmatiten, wie sie in der Literatur angegeben wird, konnte bei diesen Untersuchungen nicht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu ist die Korrelation mit Kieselsäure signifikant negativ.

9.3. Fluor in saueren Metamorphiten

99 Metamorphite unterschiedlicher Prägung wurden analysiert. Während die Cordierit-Sillimanit-Gneise annähernd die gleichen Fluorgehalte aufweisen, steigen die Fluorgehalte von Anatexiten über Diatexite nach Körnelgneise an. Die Palite haben neben den Körnelgneisen die höchsten Fluorgehalte, die durch Auflösung amphibolitischer Schollen in diesen Gesteinen bedingt sind. Die hohen Fluorgehalte der Körnelgneise werden durch Fluorzunahme bei der Metasomatose verursacht. Hornblendeführende Diatexite sind gegenüber den Anatexiten fluorreicher, weil sie mafitreicher sind. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung in den Metamorphiten liegt zwischen 600 und 800 ppm. Die Korrelation des Fluors mit anderen chemischen Hauptelementen ist für SiO_2 signifikant negativ, für TiO_2 , MgO , K_2O sowie P_2O_5 signifikant positiv. Der Grund liegt auch hier in den Fluorgehalten der Glimmer und Apatite. Aus den Fluorgehalten der untersuchten Metamorphite läßt sich keine Intensität der Metamorphose ableiten.

9.4. Fluor in basischen Metamorphiten

Die Metabasite (n=10) haben auf Grund ihrer hohen modalen Biotit- und Hornblendegehalte, verglichen mit saueren Metamorphiten, sehr hohe Fluorgehalte. Der Mittelwert liegt bei 2127 ppm F. Die hohen Fluorgehalte dieser Gesteine, die teilweise von Paliten aufgelöst wurden, tragen zu erhöhten Fluorgehalten der Palite bei.

9.5. Fluor in verwitterten Magmatiten und Metamorphiten

Die Fluorgehalte der verwitterten Magmatite und Metamorphite liegen in etwa gleich hoch, nämlich bei 660 ppm bzw. 771 ppm. Durch unterschiedlichen Verwitterungsgrad und somit unterschiedliche Fluorgehalte kann bei verwitterten Gesteinen auf Grund ihrer Fluorgehalte keine Aussage bezüglich der Fluorverluste bei der Verwitterung gemacht werden. Während die Fluorgehalte vom Festgestein über die Zersatzgruse zunächst abnehmen, kommt es an die oberflächennahen Verwitterungsprodukte wieder zu einer Fluoranreicherung, die durch das Grundwasser bedingt sein dürfte.

9.6. Fluor in Biotiten

Die Fluorgehalte der Biotite von Magmatiten (n=37) nehmen zunächst von Granit nach Granodiorit zu, fallen aber in Dioriten ab. Der Grund dafür liegt darin, daß die Diorite neben Biotiten noch Hornblenden, Apatite und Titanite enthalten. Die Gesamtfluorkonzentration verteilt sich dadurch auf alle diese Komponenten. Die Biotite der Kristallgranite sind die fluorreichsten aller Biotite der Magmatite. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung des Fluors in Biotiten der Magmatite liegt zwischen 0,6 und 0,7% F. Die Biotite der verwitterten Magmatite (n=32) weisen einen Fluorverlust von rund 36% gegenüber ihren Festgesteinen auf. Betrachtet man die Biotite der Metamorphite (n=45), so steigen die Fluorgehalte von Biotiten aus Anatexiten, Biotiten aus Perlgneisen über Biotite aus Cordierit-Sillimanit-Gneisen und Biotiten aus Diatexiten nach Biotiten aus Körnelgneisen an. Wenn man die mittleren Fluorgehalte von Biotiten der Magmatite (0,70% F) mit denen von Biotiten der Meta-

metamorphite (0,40% F) vergleicht, so läßt sich ein Fluordefizit von rund 43% errechnen. Die niedrigen Fluorgehalte der Biotite von Metamorphiten gegenüber denen von Magmatiten läßt zumindest den Schluß zu, daß die Metamorphose mit einer Fluorabwanderung aus den Biotiten einhergeht. Eine Aussage über die Intensität der Metamorphose auf Grund der Fluorgehalte der Biotite kann aber nicht gemacht werden. Das Maximum der prozentualen Häufigkeitsverteilung des Fluors in Biotiten der Metamorphite liegt zwischen 0,3 und 0,4% F. Die Fluorverluste von Biotiten der verwitterten Metamorphite (n=21) sind prozentual ähnlich denen der verwitterten Magmatite. Bis auf eine Ausnahme haben die Biotite höhere Fluorgehalte als ihre koexistierenden Hornblenden. Das Fluor verteilt sich gleichermaßen auf beide Phasen, so daß die Korrelation zwischen Fluor in Biotiten und Hornblenden signifikant positiv ist. Die Fluorgehalte der Muttergesteine nehmen mit den Fluorgehalten der Biotite (n=37) und den Gehalten an chemischen Hauptelementen dieser Biotite sind bis auf Fe_2O_3 nicht signifikant. Die experimentellen F/OH-Austauschversuche zeigen, daß die höheren Fluorgehalte mit Zunahme des Mg und Abnahme des Fe^{2+} eingebaut werden können. Diese experimentellen Befunde können mit Untersuchungen der natürlichen Biotite selbst nicht bestätigt werden, weil die natürlichen Biotite über einen weiten Bereich von Sauerstoff-Fugazitäten und Temperaturen kristallisieren, während bei den experimentellen Untersuchungen ein enger Bereich festgelegt wird.

9.7. Fluorabgabe im wässrigen Milieu und durch trockenes Erhitzen der fluorhaltigen Minerale

Verschiedene fluorhaltige Minerale wie Phlogopite, Biotite, Hornblenden, Muskovite, Talk, Serpentin und Kaolinit wurden unter dest. Wasser bis zu 18 Monate bei Raumtemperatur, 50 °C und 110 °C aufbewahrt. Die Fluorabgaben der Minerale sind unterschiedlich. Die Tendenz zur Abgabe des Fluors im wässrigen Milieu steigt mit Zunahme der Magnesiumgehalte der Minerale. Bei trockenem Erhitzen (zwischen 200 °C und 1000 °C) sind die Minerale mit hohen Magnesiumgehalten wie Phlogopit, Biotit, Talk und Serpentin, was die Fluorabgabe anbetrifft, stabiler

als magnesiumarme Minerale wie z.B. Muskovit oder Kaolinit. Diese Untersuchungen verdeutlichen die starke Bindung des Fluors an Magnesium in Silikatmineralen und somit die geochemische Bedeutung des Magnesiums für den Einbau des Fluors in die Kristallgitter von Silikatmineralen.

10. Literaturverzeichnis

- ACKERMANN, H. (1978): Fluorine determinations in minerals, rocks and raw materials.-InterCeram 27, 4, 404-405
- ADAMS, P.B. & WILLIAMS, J.P. (1958): Fluoride analysis of glasses and silicate materials by pyrohydrolysis separation.-Journal Amer. Ceramic Soc. 41, 9, 377-380
- ALLEN, N. & FURMAN, N.H. (1932): Determination of fluorine by precipitation as triphenyltin fluoride.-Journal Amer. Chem. Soc. 54, 4625
- AOKI, K. (1974): Phlogopites and potassic richterites from mica nodules in South African kimberlites.-Contrib. Mineral. Petrol. 48, 1-7
- BAILEY, J.C. (1977): Fluorine in granitic rocks and melts: a review.-Chem. Geol. 19, 1-42
- BERTOLACINI, R.J. & BARNEY, J.E. (1958): Ultraviolet spectrophotometric determination of sulfate, chloride and fluoride with chloranilic acid.-Anal. Chem. 30, 202
- BIDTEL, E. (1912): Valuation of fluorspar.-Ind. Eng. Chem. 4, 201
- BLOXAM, T.W. (1968): A rapid method for the determination of fluoride in silicate rocks.-Chem. Geol. 3, 89-94
- BOUVIER, S.L. (1970): Geol. Surv. Canada (person. commun. by RINSAITE, J. 1970)
- BOWDEN, P. (1974): Oversaturated alkaline rocks: granites, pantellerites and comendites.-in: H. SØRENSEN (Editor): The Alkaline Rocks.-London (J. Wiley), 109-123
- BUTLER, J.R. (1953): The geochemistry and mineralogy of rocks weathering. (1) The Lizard area, Cornwall.-Geochim. et Cosmochim. Acta 4, 157 ff; (1954) (2) The Nordmarka area, Oslo.-Geochim. et Cosmochim. Acta 6, 268 ff
- BUTLER, J.N. (1969): Thermodynamic studies. In: Ion-selective electrodes, ed. R.A. DURST, Washington: NBS, Spec. Publ. 314
- CAMMANN, K. (1977): Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden.-Berlin (Springer)
- CLARK BAST, J. (1972): Die Bestimmung von Fluorid mittels einer fluoridionenempfindlichen Elektrode.-Chemiker-Zeitung 96, 2, 108-111
- CORRENS, C.W. (1956): The geochemistry of the halogens.-Physics and Chemistry of the Earth.-1, 181-233, London (Pergamon Press)

- DE BOER, J.H. & BASART, J. (1926): Eine schnelle massanalytische Bestimmung des Fluors auch in komplexen und unlöslichen Fluoriden.-Z. Anorg. Chem. 152, 213
- DODGE, F.C.W. & ROSS, D.C. (1971): Coexisting hornblendes and biotites from granitic rocks near the San Andreas fault, California.-Journal Geol. 79, 158
- DURST, R.A. (1969): Ion-Selective Electrodes.-Nat. Bureau Stand., Spec. Publ. 314, Washington, D.C.
- EKSTRÖM, T.K. (1972): The distribution of fluorine among some coexisting minerals.-Contrib. Mineral. Petrol. 34, 192-200
- EL-GABY, E.S. (1962): Das Kristallin des Blattes Roding mit besonderer Rücksicht auf die Entwicklung der Anatexite.-Diss. Univ. München, 1-85
- ERLER, K. (1950): Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie III. Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen.-Z. Anal. Chem. 131, 103
- EROSHCHEV-SHAK, V.A. (1970): Mixed-layer biotite-chlorite formed in the course of local epigenesis in the weathering crust of a biotite gneiss.-Sedimentology 15, 115
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977): Quantitative Hydroxyl- und H_2O -Bestimmungsmethode für Minerale, Gesteine und andere Festkörper.-Fresenius Z. Anal. Chem. 287, 43-45
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977): Rapid determination of fluoride in mineral and rocks samples using an ion-selective electrode.-Chem. Geol. 20, 295-305
- FARZANEH, A. & TROLL, G. (1977): Pyrohydrolysis for the rapid determination of small and large amounts of fluorine in fluorides, silicate minerals and rocks using an ion-selective electrode.-Geochem. Journal (Japan) 11, 177-181
- FERLA, P. & AZZARO, E. (1972): Interstratificazioni regolari complesse biotite-vermiculite nella hydrobiotite contenuta nei micascisti presso Ficarra (M. Peloritani-Sicilia).-Period. Mineral. (Italia) 41, 253
- FICKLIN, W. (1970): A rapid method for the determination of fluoride in rocks and soils, using an ion-selective electrode.-U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 700-C, 186-188
- FILIPPOV, L.V.; SAVIMOV, Ye.N.; KAPITONOVA, T.A. & ANDREYEVA, T.P. (1974): Fluorine in Mg-Fe micas from granitoids of various magmatic formations in the folded belt of central Asia.-Geochem. Internat. (USA), 11, 185-194

- FISCHER, G. (1965): Über die modale Zusammensetzung der Eruptiva im ostbayerischen Kristallin.-Geol. Bavarica 55, 7-23
- FLANAGAN, F.J. (1973): 1972 values for international geochemical reference samples.-Geochim. et Cosmochim. Acta 37, 1189-1200
- FLANAGAN, F.J. (1976): Descriptions and analyses of eight new USGS rock standards.-U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 840,
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W.O. (1963): Some problems of the geochemistry of fluorine. Studies in analytical geochemistry.-Royal Soc. Canada Spes. Publ. N6, 58-75
- FOX, E.J. & JACKSON, A.W. (1959): Steam distillation of fluorine from perchloric acid solution of aluminiferous ores.-Z. Anal. Chem. 31, 1657
- FRANT, M.S. & ROSS, J.W. (1966): Science, 154, 1533
- FRENTZEL, A. (1908): Essexit im Bayerischen Wald (vorläufige Mitteilung), Monatsber. Deutsch. Geol. Ges. 60, 240-243
- FRENTZEL, A. (1911): Das Passauer Granitmassiv.-Geognost. J. 24, 105-192
- FRÖHLICH, F. (1963): Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Tonen.-Ber. Deutsch. Keran. Ges. 40, 567-569
- FUGE, R. (1976): The automated colorimetric determination of fluorine and chlorine in geological samples.-Chem. Geol. 17, 37-43
- FUGE, R. (1977): On the behaviour of fluorine and chlorine during magmatic differentiation.-Contrib. Mineral. Petrol. 61, 245-249
- GAUTIER, M.A. (1913): Le fluor est un élément constant des émanations du noyau terrestre.-Compt. rend. 157, 820
- GERASINOVSKIY, V.I.; SAVINOVA, Ye.N.; SAPRONOVA, G.V. & KRIGMAN, L.V. (1975): Phosphorus and fluorine contents of Icelandic lavas.-Geochemistry International 12, 109-115
- GILLBERG, M. (1964): Halogen and hydroxide contents of micas and amphiboles in Swedish granitic rocks.-Geochim. et Cosmochim. Acta 28, 495-516
- GOLDICH, S.S.; INGAMELLS, C.O.; SUHR, N.H. & ANDERSON, D.H. (1967): Analysis of silicate rock and mineral standards.-Can. J. Earth Sci. 4, 747-755
- GRANT, W.H. (1964): Chemical weathering of biotite-plagioclase gneiss. Clays and clay minerals, Proc. 12th nat. conf., 455

- GREENLAND, L. & LOVERING, J.F. (1966): Fractionation of fluorine, chlorine and other trace elements during differentiation of a tholeiitic magma.-*Geochim. et Cosmochim. Acta* 30, 963-982
- GRIMALDI, F.S.; INGRAM, B. & CUTTITA, F. (1955): Determination of small and large amounts of fluorine in rocks.-*Z. Anal. Chem.* 27, 918
- HALL, A. & WALSH, J.N. (1969): A rapid method for the determination of fluorine in silicate rocks and minerals.-*Anal. Chim. Acta* 45, 341-342
- HESHMAT-CHAABAN, G. & TRICHE, C. (1974): Dosage, par spectrographie d'émission dans l'air, des halogènes à l'aide d'une source à impulsion. Influence de la polarité.-*Z. Anal. Chem.* 272, 114-117
- HETMAN, J.S. (1975): Pyrohydrolytic-potentiometric determination of fluoride in silicate rocks and minerals.-*Bull. Centre Rech. Pau-SNPA (France)* 9, 1, 183-190
- HUANG, P.M. & JACKSON, M.L. (1967): Fluorine determination in minerals and rocks.-*Amer. Mineral.* 52, 1503-1507
- HUANG, W.H. & JOHNS, W.D. (1967): The chlorine and fluorine contents of geochemical standards.-*Geochim. et Cosmochim. Acta* 31, 597-602
- HUCKENHOLZ, H.G. (1977-1979): Mineralogische und petrographische Untersuchungen von Alkalibasalten des Oberpfälzer Waldes.-Betreuung von 5 Diplomarbeiten (nicht veröffentlicht)
- HÜBNER, M. (1962): Beitrag zur Bestimmung geringer Fluorgehalte in Gesteinen und Mineralien.-*Chem. Erde* 22, 264-269
- IUPAC, (1975): Comments on analytical nomenclature.-*Inf. Bull. IUPAC Append. Provis. Nomencl. Synb. Units, stand.* 43
- JACKS, G.; CARLSSON, E. & BRANTHEIM, T. (1973): Fluorite and fluorine in water.-*Geol. Fören. (Sweden)* 95, 135-138
- JEFFERY, P.G. (1975): Chemical method of rock analysis.-Oxford (Pergamon Press)
- KANISAWA, S. (1979): Contents and behaviour of fluorine in granitic rocks, Kitakami mountains, northeast Japan.-*Chem. Geol.* 24, 57-67
- KERR, P.F. (1930): Kaolinite from a Brooklyn subway tunnel.-*Amer. Mineral.* 15, 144
- KESLER, S.E.; VAN LOON, J.C. & BATESON, J.H. (1973): Analysis

of fluoride in rocks and an application to exploration.-J. Geochem. Exploration 2, 11-17

KIELLAND, F. (1937): J. Amer. Chem. Soc. 59, 1675

KLUGER, F.; WEINKE, H.H.; KLEIN, P. & KIESL, W. (!975): Bestimmung von Fluor in Vulkaniten von Filicudi und Alicudi (Äolische Inseln, Süditalien) sowie in einigen geochemischen Referenzstandards.-Chem. Erde 34, 168-174

KÖHLER, H. & MÜLLER-SONIUS, D. (1975): Rb-Sr-Altersbestimmungen als Beitrag zur Klärung der Genese des Kristallgranits I (Regensburger Wald). Vortrag anlässlich der Jahrestagung der DMG in Heidelberg.

KOKUBU, N. (1956): Fluorine in rocks.-Men. Faculty of Science, Kyushu University, Series C (Chemistry) 2, 95-149

KORITNIG, S. (1950): Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen.-Z. Anal. Chem. 131, 1

KORITNIG, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors (mit besonderer Berücksichtigung der Sedimente).-Geochim. et Cosmochim. Acta 1, 89-116

KORITNIG, S. (1972): Fluorine.-in: Handbook of Geochemistry, Vol. 2, Berlin (Springer)

KOSTER van GROOS, A.F. & WYLLIE, P.J. (1968): Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaF - H_2O to 4 Kilo-bars pressure.-J. Geol. 76, 50-70

KOZLOV, V.D. (1974): The sequence of phases and facies in the massifs of rare-metal granites in Transbaikalia and the problem of their ore-bearing capacity. In: M. Stempok (Editor), Metallization Associated with Acid Magmatism, Vol. 1, Geological Survey, Prague 201-205

LARSEN, E.S. & DRAISIN, W.M. (1950): Composition of the minerals in the rocks of the southern California Batholith.-Int. Geol. Congress, 18. Session, 1948 Report II, 66

LEELANANDAM, C. (1969): Fluorine and chlorine in the charnockitic hornblendes from Kondapalli, India.-N. Jb. Mineral. Monatsh. 1969, 379

LEHMANN, H.; LOCHER, F.W. & v. SEEBACH, H.M. (1965): Die Bestimmung des Fluors in Rohstoffen, Klinkern und Stäubern der Zementindustrie.-Tonindustrie Zeitung 89, 3/4, 49-54

LOREC, S. (1967): Dosage du fluor dans les silicates.-Chimie Anal. 49, 11, 557-562

MEGREGIAN, S. (1954): Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirkonium-eriochrome cyanine R lake.-Anal. Chem. 26, 1161

- MUNOZ, J.L. & LUDINGTON, S.D. (1974): Fluoride-hydroxyl exchange in biotite.-Amer. J. Sci. 274, 396-413
- MUNOZ, J.L. & LUDINGTON, S.D. (1977): Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages.-Amer. Mineral. 62, 304-308
- NASH, W.P. (1972): Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion.-Amer. Mineral. 57, 877-886
- NASH, W.P. (1976): Fluorine, chlorine and OH-bearing minerals in the Skaergaard intrusion.-Amer. J.Sci. 276, 546-557
- NARDOZZI, M.J. & LEWIS, L.L. (1961): Pyrolytic separation and determination of fluoride in raw materials.-Anal. Chem. 33, 9, 1261
- PAULING, L. (1927): The sizes of ions and the structure of ionic crystals.-J. Amer. Chem. Soc. 49, 763
- PAULING, L. (1960): The Nature of the Chemical Bond, 3rd. ed. New York (Cornell Univ. Press)
- PHUPHATANA, A.; CARLSON, E.H. & MANUS, R.W. (1976): The fluoride ion-specific electrode as applied to fluorspar deposits in southwest Texas and southern Illinois.- Econ. Geol. 71, 661-664
- POUGET, R. (1971): Dosage du fluor dans les matériaux géologiques.- Chim. Anal. 53, 479-483
- PROPACH, G. (1977): Variscan granitization in the Regensburger Wald, West Germany.-N. Jb. Mineral. Monatsh. 1977, H.3, 97-111
- PROPACH, G. (1978): Granitization by mixing of crustal rocks and subduction-derived magma.-N. Jb. Mineral. Monatsh. 1978, H.12, 537-549
- RECHENBERG, W. (1972): Schnellbestimmung von Fluorid in Rohstoffen, Klinkern und Stäuben der Zementherstellung.- Z. Zement-Kalk-Gips 9, 410-416
- RICKARD R.R.; BALL, F.L. & HARRIS, W.W. (1951): Microdetermination of fluorine in solid halocarbons.-Anal. Chem. 23, 919
- ROSENBERG, P.E. & FOIT, F.F. (1977): Fe^{2+} -F avoidance in silicates.-Geochim. et Cosmochim. Acta 41, 345-346
- SCOTT, W.W. (1924): The volumetric determination of fluorine.- J. Ind. Chem. 16, 703
- SCHMIDT, K.J. (1975): Zum Problem der Biotitverwitterung.- Diss. Univ. Basel 1-33 (Photodruck)

- SCHULZE, H. (1974): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors in Metamorphiten.-Freiberger Forsch. H. C-295, 5-46
- SEDDOH, F. (1969): Sur l'altération des granites à biotite de Luzy (Morvan méridional). C.R. Soc. Géol. (France), Fasc. 3, 75
- SEEL, F.; STEIGNER, E. & BURGER, I. (1964): Ein neues Verfahren zur Fluorbestimmung.-Angew. Chem. 12, 532-534
- SERAPHIM, R.H. (1951): Some aspects of the geochemistry of fluorine.-Thesis, Massachusetts Institute of Technology
- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst. B25, 925
- SHAPIRO, L. (1967): A simple and rapid indirect determination of fluorine in minerals and rocks. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap., 575D, 233-235
- SMITH, O.D. & PARKS, Th.D. (1955): Volumetric determination of fluorine involving distillation from a sulfuric acid solution.-Anal. Chem. 27, 998
- SRINIVASAN, K. & RECHNITZ, G.A. (1968): Analytic Chem. 40, 509-512
- STARCK, G. (1911): Eine neue Methode zur quantitativen Fluorbestimmung.-Anal. Chem. 70, 173
- STÜBER, A.M.; HUANG, W.H. & JOHNS, W.D. (1968): Chlorine and fluorine in ultramafic rocks.-Geochim. et Cosmochim. Acta 32, 353
- TABORSZKY, F.K. (1962): Geochemie des Apatites in Tiefengesteinen am Beispiel des Odenwaldes.-Beitr. Mineral. Petrog. 8, 354-392
- TAKAGI, S. & NAKAMURA, T. (1962): Spectrochemical determination of fluorine in mica by the method of an a.c. arc.-Spectrochim. Acta 18, 389-395
- TROLL, G. (1966): Über die Metabasite des Bayerischen Waldes. I. Zur Petrographie und Petrochemie apatit- und biotit-reicher Metabasite im nördlichen Passauer Wald.-N. Jb. Mineral. 106, 72-105
- TROLL, G. & FARZANEH, A. (1978): Determination of fluorine and total water in thirty-three international geochemical reference samples.-Geostandards Newsletter 2, 1, 43-47
- TROLL, G.; FARZANEH, A. & CAMMANN, K. (1977): Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode.-Chem. Geol. 20, 295-305

- TROLL, G. & GILBERT, M.C. (1972): Fluor-hydroxyl substitution in tremolite.-Amer. Mineral. 57, 1386-1403
- TROLL, G. & WINTER, H. (1969): Zur Petrographie und Geochemie von Anatexiten und ihren basischen Einschlüssen im Passauer Wald, Niederbayern.-Geol. Bavarica 60, 52-94
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of elements in some major units of the earth's crust.-Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175
- VAN VALKENBURG, A. & PIKE, R.G. (1952): Synthesis of mica.-J. Res. Nat. Bur. Std. 48, 360
- VAN LOON, J.C. (1968): The rapid determination of fluoride in mineral fluorides using a specific ion electrode.-Anal. Lett. 1, 393-398
- VGENOPOULOS, A.G. (1971): Der Fluorgehalt einiger gesteinsbildender Mineralien aus dem Lepontin.-Schweiz. Mineral. Petrog. Mitteilungen 51, 2/3, 360-384
- VINOGRADOV, A.P. (1962): Mean element contents in the main types of crustal igneous rocks.-Geochemistry 5, 641-664
- VOULTSIDIS, V. (1973): Petrographische und geochemische Untersuchungen an Amphiboliten des Bayerischen Waldes. Ein Beitrag zur Klärung ihrer Genese.-Diss. Univ. München, 1-96 (Fotodruck)
- WARF, J.C.; CLINE, W.D. & TEVEBAUGH, R.D. (1954): Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides.-Anal. Chem. 26, 342-346
- WASASTJERNA, J.A. (1923): On the radii of ions.-Soc. Sci. Fennica, Commentationes, Phys.-Math. 1, 38
- WHITTAKER, E.J.W. & MUNTUS, R. (1970): Ionic radii for use in geochemistry.-Geochim. et Cosmochim. Acta 34, 945-956
- WILLARD, H.H. & WINTER, O.B. (1933): Volumetric method for determination of fluorine.-Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 7-10
- WILLIAMS, A.H. (1946): The titration of microgram quantities of fluorides.-Analyst 71, 175
- WILSON, M.J. (1970): Clay mineralogy of the old red sandstone (Devonian) of Scotland.-J. Sed. Petrol. 41, 995
- WINTER, H. (1967): Chemische und optische Untersuchungen an moldanubischen Biotiten.-Diss. Univ. München, 1-138
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1954): Phlogopite synthesis and stability range.-Geochim. et Cosmochim. Acta 6, 157

Anhang

11. Probenliste

11.1. Sauere bis intermediäre Magmatite

- Nr. 1001 Schärdinger Granit, alter Steinbruch Gurlarn, 100 m E Teich in Karte, Bl. 7446 Passau, R 45 9893 H 53 7725
- Nr. 1002 Neustifter Granit, Steinbruch Neustift im Wolfachtal, Bl. 7445 Ortenburg, R 45 8810 H 53 8390
- Nr. 1003 Kristallgranit I, Steinbruch Treidling, Bl. 6739 Bruck in der Oberpfalz, R 45 2310 H 54 5100
- Nr. 1004 Kaußinger Biotitgranit, Steinbruch Hötzensberg der Fa. Thiele, Bl. 7144 Lalling, R 45 8174 H 54 0806
- Nr. 1005 Schärdinger Granit(klein- bis mittelkörnig), Steinbruch Auggenthal der Fa. Kapsreiter, Bl. 7546 Neuhaus/Inn, R 46 0500 H 53 6980
- Nr. 1006 Schärdinger Granit(mittel- bis grobkörnig), Steinbruch Auggenthal der Fa. Kapsreiter, Bl. 7546 Neuhaus/Inn R 46 0500 H 53 6980
- Nr. 1007 Granit des Fröhler Ganges, Steinbruch Hinterwies bei Haagwies, S Schellesreuther Schacht, Bl. 7348 Wegscheid, R 54 0204 H 53 8772
- Nr. 1008 Hauzenberger Granit II(grobkörnig), Werk Kaltrum der Fa. G. Kusser, Steinbruch ca. 250 m WNW Ortsmitte Kaltrum, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9696 H 53 9332
- Nr. 1009 Ganggranit(kleinkörnig), Steinbruch Betrieb Herrnholz NW Haselberg der Fa. G. Kusser, Bl. 7348/49 Wegscheid, R 54 0432 H 53 9522
- Nr. 1010 Hornblende-Glimmer-Diorit, Steinbruch Paradies bei Nammering, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9720 H 53 9780
- Nr. 1011 Hauzenberger Granit II(Randfazies), Bauaushub des Gymnasiums am N-Hang von Waldkirchen, 200 m S Sattlmühle, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9748 H 54 0060
- Nr. 1012 Biotitgranit(mittelkörnig), Anhöhe P. 645 m S Waldkirchen, Vorkommen Bäderzentrum 500 m NW St. Karolus-Kapelle, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9730 H 53 9930
- Nr. 1013 Hauzenberger Granit I(kleinkörnig), Anhöhe P. 625 m S Waldkirchen, Vorkommen Wasserbehälter, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9733 H 53 9966
- Nr. 1014 Hauzenberger Granit II(grobkörnig), Zwieselholz 1 km Erlauzwiesel, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9880 H 53 9931

- Nr. 1015 Hauzenberger Granodiorit(mittelkörnig), Steinbruch SE P. 699 m am Lindberg, Wachtveitlbruch, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9914 H 53 9746
- Nr. 1016 Hauzenberger Granodiorit(mittelkörnig), Steinbruch Schachet am Ortsausgang von Hauzenberg Richtung Wotzdorf, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9854 H 53 9092
- Nr. 1017 Hauzenberger Granodiorit(mittelkörnig), N-Ortsende, 100 m SE Straßengabel der Straßen Hauzenberg-Tittling und Hauzenberg-Waldkirchen, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9878 H 53 9174
- Nr. 1018 Hauzenberger Zweiglimmergranit I(kleinkörnig), Steinbruch bei Thiessenhäusl, Werk Hinter-Thiessen der Fa. G. Kusser, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9705 H 53 9222
- Nr. 1019 Hauzenberger Granit I mit Glimmernüssen(kleinkörnig), Steinbrüche Oberthiessen am SW des Thiessenberges, westlichster Steinbruch Oberthiessen, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9736 H 53 9214
- Nr. 1020 Hauzenberger Granit I mit Glimmernüssen(kleinkörnig), alter Steinbruch im Neidlinger Berg(aufgelassen), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9740 H 53 9600
- Nr. 1021 Hauzenberger Granit II(grobkörnig), vorderer Steinbruch am Kirchstein(Reischl-Bruch), Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9690 H 53 9838
- Nr. 1022 Hauzenberger Granit I mit Glimmernüssen, Steinbruch Saußwald, 300 m E P. 579 m, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9658 H 53 9803
- Nr. 1023 Hauzenberger Granit II(grobkörnig), Zanklbruch, Berbing, 500 m SE Weiler Berbing, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9604 H 53 9130
- Nr. 1024 Hauzenberger Granodiorit(mittelkörnig), Zanklbruch, Berbing, 500 m SE Weiler Berbing, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9696 H 53 9130
- Nr. 1025 Hauzenberger Granit I, Gastinger Bruch in Bauzing, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 97770 H 53 9425
- Nr. 1026 Saldenburger Granit, Steinbruch Gramlet am Hochberg, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9575 H 53 9788
- Nr. 1027 Flasergranit, Steinbruch am Teufelstisch, Bl. 7044 Regen, R 45 7792 H 54 2230
- Nr. 1028 Ganggranit, Steinbruch Steinkatz bei Kringell, Bl. 7346 Hutthurm, R 46 0965 H 53 9377
- Nr. 1029 Hauzenberger Granit II, Steinbruch Ötz E Kaltrum, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9764 H 53 9330

- Nr. 1030 Falkenberger Granit(Randfazies), Steinbruch am Tannenbühl, Bl. 6239 Neustadt a.d. Waldnaab, R 45 2138 H 55 1402
- Nr. 1031 Aplitgranit, Steinbruch W Leuchtenberg, Bl. 6439 Tannesberg, R 45 1820 H 54 9560
- Nr. 1032 Hauzenberger Granit I, Steinbruch am E-Hang des Steinberges, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9645 H 53 9485
- Nr. 1033 Hauzenberger Granit II, Monolithbruch, W Freudensee, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9910 H 53 9255
- Nr. 1034 Hauzenberger Granit I, Erlmeyer-Bruch SW Holzfreyung, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9615 H 53 9468
- Nr. 1035 Granit, Steinbruch bei Neustift, Bl. 7445 Ortenburg, R 45 8815 H 53 8375
- Nr. 1036 Hauzenberger Granit II, Steinbruch Brand bei Oberkümmering, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9585 H 53 9250
- Nr. 1037 Saldenburger Granit, Mühlbruch Einzendobl bei Eging, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9515 H 53 9825
- Nr. 1038 Flossenbürger Granit, Steinbruch am Würmstein, Bl. 6240 Flossenbürg, R 45 2552 H 55 1146
- Nr. 1039 Patersdorfer Granit, Steinbruch der Fa. Apfel S Patersdorf, Bl. 6943 Viechtach, R 45 7231 H 54 3056
- Nr. 1040 Kristallgranit II, Löffelmühle S Trasching im Perlbachtal, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3280 H 54 4428
- Nr. 1041 Kristallgranit I, Steinbruch bei Trasching im Perlbachtal, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3446 H 54 4800
- Nr. 1042 Redwitzit, Kerschlhöh N von Regen, Bl. 7044 Regen, R 45 8320 H 54 2900
- Nr. 1043 Dreisesselgranit, Steinbruch zwischen Mauth und Alzenberg, Bl. 7147 Freyung, R 53 9820 H 54 1796
- Nr. 1044 Tittlinger Granit, Steinbruch der Fa. Gebr. Kerber, Stützersdorf, Bl. 7246 Tittling, R 46 0052 H 54 0176
- Nr. 1045 Saldenburger Granit, Steinbruch der Fa. Gebr. Kerber, Stützersdorf, Bl. 7246 Tittling, R 46 0052 H 54 0276
- Nr. 1046 Quarzglimmerdiorit, Steinbruch der Fa. Jahreiß, Kirchberg, Bl. 7045 Unterfrauenau, R 45 8600 H 54 1980
- Nr. 1047 Rinchnacher Granit, Steinbruch am Weg von Grub nach Schlag, Bl. 7045 Unterfrauenau, R 45 9048 H 54 2212
- Nr. 1048 Granodiorit, Steinbruch der Fa. Albrecht 200 m von

Lindberg, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9884 H 53 9788

- Nr. 1049 Redwitzit, Steinbruch Wotzdorf, Bl. 7347 Hauzenberg,
R 53 9716 H 53 9000
- Nr. 1050 Hornblende-Glimmer-Diorit, Paradies Steinbruch zwischen
Nammering und Fürstenstein, Bl. 7245 Schöllnach,
R 45 9720 H 53 9776
- Nr. 1051 Diorit (redwitzitart.), Steinbruch bei Krottenthal,
Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2972 H 54 4684
- Nr. 1052 Plagioklasdiorit, Steinbruch Unterpolling SE von Für-
stenstein, Bl. 7246 Tittling, R 45 9836 H 53 9680
- Nr. 1053 Titanitfleckendiorit, Bahnhofsbruch Fürstenstein, Bl.
7246 Tittling, R 45 9844 H 53 9816
- Nr. 1054 Mischdiorit, Bahnhofsbruch Fürstenstein, Bl. 7246 Titt-
ling, R 45 9844 H 53 9816
- Nr. 1055 Kristallgranit I, Steinbruch NNE Kürn., Bl. 6839
Nittenau, R 45 1651 H 54 4384
- Nr. 1056 Kristallgranit I, Steinbruch Hennerberg, Bl. 6940
Wörth a. d. Donau, 45 1645 H 54 4358
- Nr. 1057 Diorit, Block 50 m oberhalb der Steinbruch bei Pulver-
mühle, Straße Gotteszell-Achslach, Bl. 7043 Ruhmanns-
felden,
- Nr. 1058 Kristallgranit I, Straßenaufschluß SW Nittenau, Bl.
6839 Nittenau, R 45 1753 H 54 4976
- Nr. 1059 Kristallgranit I, Steinbruch im Wald vor Winkling,
Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3341 H 54 4010
- Nr. 1060 Kristallgranit I, Steinbruch (Bahn-Kreuzung), W Scher-
gendorf, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3128 H 54 4027
- Nr. 1061 Kristallgranit I, Steinbruch im Wald vor Winkling,
Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3341 H 54 4010
- Nr. 1062 Kristallgranit I, Steinbruch Trasching, Bl. 6840
Reichenbach,
- Nr. 1063 Kristallgranit I, Vogelherd SW Falkenstein, Bl. 6940
Wörth a. d. Donau, R 45 3337 H 54 3868
- Nr. 1064 Kristallgranit I, Straßenaufschluß S Frankenberg,
Bl. 6940 Wörth a. d. Donau,
- Nr. 1065 Kristallgranit I, Steinbruch (Bahn-Kreuzung), W
Schärgendorf, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3128 H 54 4027
- Nr. 1066 Kristallgranit I, Steinbruch Zimmersberg bei Eber-

roith, Bl. 6940 Wörth a. d. Donau, R 45 3538 H 54 3757

- Nr. 1067 Kristallgranit I, Steinbruch Löffelmühle, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3290 H 54 4442
- Nr. 1068 Kristallgranit I, 120 m SE P. 536.5, SW Weichern, Bl. 6940 Wörth a. d. Donau, R 45 3375 H 54 3190
- Nr. 1069 Kristallgranit II, Steinbruch Löffelmühle, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3290 H 54 4442
- Nr. 1070 Kristallgranit I, 280 m E-SE P. 536.5 m, SE Weichern, Bl. 6940 Wörth a. d. Donau, R 45 3375 H 54 3200
- Nr. 1071 Kristallgranit I, Steinbruch Seelandenhöfen, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2988 H 54 4640
- Nr. 1072 Kristallgranit II, Steinbruch Seelandenhöfen, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2988 H 54 4640
- Nr. 1073 Hauzenberger Granit II, Monolithbruch, W Ort Freudensee, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9910 H 53 9255
- Nr. 1074 Hauzenberger Granodiorit, Steinbruch Schachet, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9854 H 53 9092
- Nr. 1075 Hauzenberger Granit I (mit Glimmernüssen), westlicher Bruch in Obertiessen, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9644 H 53 9216
- Nr. 1076 Hauzenberger Granit I+II (Mischform), großer Steinbruch bei Bauzing (SE-Teil), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9708 H 53 9408
- Nr. 1077 Hauzenberger Granit I, Steinbruch Eitzing, W Oberfrauenwald, Bl. 7347 Hauzenberg, R 54 0020 H 53 9546
- Nr. 1078 Hauzenberger Granodiorit (kleinkörnig), südlicher Bruch von Wotzdorf (N-Seite), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9720 H 53 9012
- Nr. 1079 Hauzenberger Granit I, Bruch an der Straße E Steinberg, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9645 H 53 9485
- Nr. 1080 Hauzenberger Granodiorit, Bruch an der Eckmühle, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9946 H 53 9132
- Nr. 1081 Hauzenberger Granodiorit, Bruch östlich Niederkümmering, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9568 H 53 9010
- Nr. 1082 Hauzenberger Granit II, Steinbruch Oetz, E Kaltrum, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9764 H 53 9330
- Nr. 1083 Hauzenberger Granodiorit (kleinkörnig), südlicher Bruch von Wotzdorf (W-Seite), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9720 H 53 9012

- Nr. 1084 Hauzenberger Granodiorit, Zanklbruch, südöstlich Berbing (E-Bruch), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9604 H 53 9130
- Nr. 1085 Hauzenberger Granit II, Puchanebruch, am Westhang des Steinberges (NNE Lichtenau), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9575 H 53 9480
- Nr. 1086 Hauzenberger Granit II, Steinbruch Brand NE Oberkümmering (NE-Ecke), Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9585 H 53 9250

11.2. Verwitterungen und Zersatzgruse von saueren und inter mediären Magmatiten

- Nr. 2001 Zersatzgrus des Schärdinger Granits, Tongrube 100 m N, nördlicher Steinbruch Gurlarn, Bl. 7446 Passau, R 45 9885 H 53 7732
- Nr. 2002a Am wenigsten zersetzte Proben von Kristallgranit I, Bauaufschluß im Seitentälchen des Weihermühlbaches (Sandgrube), Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1042 H 54 4255
- Nr. 2002b Wenig stark zersetzte Proben von Kristallgranit I, Bauaufschluß im Seitentälchen des Weihermühlbaches (Sandgrube), Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1042 H 54 4255
- Nr. 2002c Stark zersetzte Proben von Kristallgranit I, Bauaufschluß im Seitentälchen des Weihermühlbaches (Sandgrube), Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1042 H 54 4255
- Nr. 2003a Rötlich, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I, Steinbruch an der Straße Kleinramspau-Karlstein, 1 km W Karlstein, Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1191 H 54 4617
- Nr. 2003b Hellbräunlich, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I, Steinbruch an der Straße Kleinramspau-Karlstein, 1 km W Karlstein, Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1191 H 54 4617
- Nr. 2003c Dunkelbraun, autochthoner Zersatz von Kristallgranit I, Steinbruch an der Straße Kleinramspau-Karlstein, 1 km W Karlstein, Bl. 6838 Regenstauf, R 45 1191 H 54 4617
- Nr. 2004 Grus von Kristallgranit I, Steinbruch Treidling (zwischen Muckenbach und Treidling), Bl. 6739 Bruck in Oberpfalz, R 45 2310 H 54 5100
- Nr. 2005a Grus von Quarzglimmerdiorit, Himmelleitenbruch in Roßbach, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2444 H 54 4552

- Nr. 2005b Quarzglimmerdiorit-Grus, Himmelleitenbruch in Roßbach, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2444 H 54 4552
- Nr. 2006a Leicht angewitterter Kristallgranit I, Sandgrube am Ochsenberg, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3106 H 54 4618
- Nr. 2006b Grus von Kristallgranit I, Sandgrube am Ochsenberg, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3106 H 54 4618
- Nr. 2007a Flasergranitzersatz(lagig orangerostfarbig mit grauen Lagen wechselnd), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007b Flasergranitzersatz(grau mit rostigen Streifen), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007c Flasergranitzersatz(grau mit rostfarbigen Lagen), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007d Flasergranitzersatz(grau mit rostfarbigen Lagen), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007e Flasergranitzersatz(grau mit unregelmäßig verteilten rostigen Flecken), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007f Flasergranitzersatz(grau bis rostbraun mit stärkerer Kaolinisierung), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007g Flasergranitzersatz(rostbraun, wenig Kaolinitisiert und etwas verfestigt), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2007h Flasergranitzersatz(grau-rostfleckig, verfestigt), Tieferlegung der Ostmarkstraße (B 85), ca. 500 m WSW Pfarrkirche Miltach, Bl. 6842 Miltach, R 45 5575 H 54 4687
- Nr. 2008 Grus von Kaußinger Biotitgranit, Steinbruch Hötzelberg der Fa. Thiele (Probenahme im Südteil), Bl. 7144 Lalling, R 45 8174 H 54 0806
- Nr. 2009 Granitzersatz (2 m Teufe), E-Steinbruch Auggenthal der Fa. Kapsreiter in Neuhaus/Inn, Bl. 7546 Neu-

haus/Inn, R 46 0500 H 53 6980

- Nr. 2010 Granitgrus des Fröhler Ganges, Steinbruch Hinterwies bei Haagwies S Schellersreuther Schacht, Bl. 7348 Wegscheid, R 54 0204 H 53 8772
- Nr. 2011a Grauer Zersatz des Hauzenberger Granit II, Werk Kaltrum der Fa. G. Kusser, Steinbruch ca. 250 m WNW Hauzenberg, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9696 H 53 9332
- Nr. 2011b Weißlicher Zersatz des Hauzenberger Granit II, Werk Kaltrum der Fa. G. Kusser, Steinbruch ca. 250 m WNW Hauzenberg, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9696 H 53 9332
- Nr. 2012a Granitzersatz, Steinbruch Betrieb Herrnholz NW Haselberg der Fa. G. Kusser, Bl. 7348/49 Wegscheid, R 54 0432 H 53 9522
- Nr. 2012b Granitzersatz(1 m über 2012a), Steinbruch Betrieb Herrnholz NW Haselberg der Fa. G. Kusser, Bl. 7348/49 Wegscheid- R 54 0432 H 53 9522
- Nr. 2012c Granitzersatz(2 m über 2012a), Steinbruch Betrieb Herrnholz NW Haselberg der Fa. G. Kusser, Bl. 7348/49 Wegscheid, R 54 0432 H 53 9522
- Nr. 2012d Verbackene periglaziale Fließerde mit kindskopfgroße Steinbrocken(2,8 m über 2012a), Steinbruch Betrieb Herrnholz NW Haselberg der Fa. G. Kusser, Bl. 7348/49 Wegscheid, R 54 0432 H 53 9522
- Nr. 2013a Dioritgrus, Steinbruch Paradies bei Nammering, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9720 H 53 9780
- Nr. 2013b Schalig angewitterte Absonderungsrinden eines Dioritwollsacks, Steinbruch Paradies bei Nammering, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9720 H 53 9780
- Nr. 2014 Grus von Hauzenberger Granit II, Vorkommen Hochholz, 300 m WNW P. 659 m, ca. 1 km NW Dorn, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9948 H 53 9845
- Nr. 2015 Grus von mittelkörnigen Hauzenberger Granodiorit, Steinbruch SE P. 699 m am Lindberg, Wachtveitlbruch, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9914 H 53 9746
- Nr. 2016 Angewitterter Hauzenberger Granit II, Waldkirchen, im Ort an der Straße ca. 100 m S Kirche, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9728 H 53 9995
- Nr. 2017 Angewitterter, großkörniger Hauzenberger Granit II, Pfeffermühle Hohlweg 20 m N Pfeffermühle, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9690 H 54 0064
- Nr. 2018 Leicht angewitterter großkörniger Hauzenberger

Granit II, Siedlung NW Stadtmitte Waldkirchen am Hang zur Erlau, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9704 H 54 0028

- Nr. 2019 Angewitterter Hauzenberger Granit II, Waldkirchen im Ort an der Straße, ca. 100 m S Kirche, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9728 H 53 9995

11.3. Sauere Metamorphite

- Nr. 3001 Biotit-Plagioklas-Perlgneis, aufgelassener Steinbruch, Hintertausch, Bl. 7143 Deggendorf, R 45 7278 H 54 0775
- Nr. 3002 Cordieritführender Migmatit, Straßeneinschnitt W Hacklmühle NW Ortenburg, Bl. 7445 Ortenburg, R 45 8960 H 53 8020
- Nr. 3003 Cordieritreicher Migmatit, Schotterwerk der Fa. Kapsreiter, Werk Wernstein, 1 km S Wernstein, Bl. 7546 Neuhaus/Inn, R 46 0735 H 53 7430
- Nr. 3004 Diatexit, alter Steinbruch E ehemalige Mittermühle, 1 km N der Lieblmühle links der Erlau, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9470 H 53 8940
- Nr. 3005 Perlgneis, Autobahn, Brückenbaustelle der Straßenüberführung zwischen Walding und Atzing, 400 m Walding, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9454 H 53 9118
- Nr. 3006 Parablatomylonit, Straßenaufschluß a.d. B 12 im NE-Eck des Blattes, N Donau, ca. 200 m NNE Hüfteck, W Grubweg, Bl. 7446 Passau, R 46 0900 H 53 8444
- Nr. 3007 Cordierit-Sillimanit-Gneis, Steinbruch am Eck, 400 m SE Paßhöhe Eck (843 m), Bl. 6843 Kötzing, R 45 7272 H 54 4716
- Nr. 3008 Cordieritführender Perlgneis, Südrand (Neubau der B 11), ca. 700 m S Hochbruck, am W-Hang des Berges, P. 686.2 m, Bl. 7044 Regen, R 45 8077 H 54 1923
- Nr. 3009 Perlgneis, Autobahneinschnitt (P. 550.5 m), Stierwald, 200 m WNW Haus Stierwald, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9538 H 53 9016
- Nr. 3010 Diatexit, Sandgrube Oberhüttensölden, 100 m SE P. 489 m, Bl. 7146 Grafenau, R 46 0005 H 54 1182
- Nr. 3011 Palit, Bau der Ostmarkstraße (B 85), südlich Eppenschlag, W Hungerberg zwischen P. 591 m und P. 638 m, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9556 H 54 1646
- Nr. 3012 Palit, Fortsetzungsbau der Ostmarkstraße (B 85),

250 m SW P. 638 m, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9544
H 54 1616

- Nr. 3013 Anatexit, Autobahnbrücke Hammerbachtal, Bl. 7446
Passau, R 46 0256 H 53 8126
- Nr. 3014 Biotit-Plagioklas-Gneis, Steinbruch am N-Ufer des
Weißen Regens, 2 km E Simpering, Bl. 6743 Neukirchen,
R 45 7075 H 54 5228
- Nr. 3015 Cordieritgneis, Straßenaufschluß a.d. Straße Zwiesel-
Bayer.Eisenstein, 100 m N Eisenbahnüberführung, Bl.
6945 Zwiesel, R 45 8974 H 54 3474
- Nr. 3016 Biotitgneis, Steinbruch der Steinindustrie Ratten-
berg, Bl. 6942 Englmar, R 45 5515 H 54 4040
- Nr. 3017 Perlgneis, Steinbruch Ochsenberg, N Simmetsreuth,
Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9080 H 54 0686
- Nr. 3018 Anatexit, großer Steinbruch der Fa. Bayerische
Hartstein A.G. Nürnberg, ca. 1 km NNE Richards-
reuth, N Waldkirchen, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53
9790 H 54 0210
- Nr. 3019 Anatexit, Hausbau und Aushub knapp an der Heindl-
mühle, S Eisenbahnbrücke, SE Kachlet, Bl. 7446
Passau, R 46 0440 H 53 8263
- Nr. 3020 Granat-Cordierit-Sillimanit-Metatexit, Forststraße,
E Steinbruch am Eck, Bl. 6843 Kötzing, R 45 7276
H 54 4716
- Nr. 3021 Perlgneis, Steinbruch am Ruselabsatz, Bl. 7144
Lalling, R 45 7820 H 54 1602
- Nr. 3022 Granat-Cordierit-Sillimanit-Metatexit, Forststraße
am Totenschädel, Bl. 6945 Zwiesel, R 45 8668 H 54
3640
- Nr. 3023 Orthogneis, Steinbruch bei Böhmischembruck, Bl. 6440
Moosbach, R 45 2515 H 54 9245
- Nr. 3024 Granat-Cordierit-Gneis, Steinbruch am Hochreith bei
Bärndorf, Bl. 7044 Regen, R 45 8220 H 54 2912
- Nr. 3025 Palit, Weggabel, 500 m E von Pometsau, Bl. 7044
Regen, R 45 7928 H 54 2566
- Nr. 3026 Biotit-Plagioklas-Gneis, schwarze Brücke zwischen
Lindbergmühle und Scheuereck, Bl. 6945 Zwiesel,
R 45 9485 H 54 3665
- Nr. 3027 Cordierit-Sillimanit-Gneis, Steinbruch am Esel-
urgesprenge, 2 km NW von Buchenau, Bl. 6945 Zwiesel,
R 45 9670 H 54 3508

- Nr. 3028 Cordierit-Sillimanit-Gneis, Steinbruch an den Vierhäusern, S von Mauth, Bl. 7147 Freyung, R 53 9588 H 54 1640
- Nr. 3029 Palit, Nordseite der Wolfsteiner Ohe in Ringelai, Bl. 7146 Grafenau, R 46 0856 H 54 0912
- Nr. 3030 Palit, zwischen Kirchberg und Oberanschiessing, Bl. 7246 Tittling, R 45 0408 H 54 0476
- Nr. 3031 Biotit-Plagioklas-Blastomylonit, Steinbruch bei Gehmannsberg, Bl. 7045 Unterfrauenau, R 45 8980 H 54 2448
- Nr. 3032 Körnelgneis, Steinbruch unterhalb des Heilbrunnls, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3616 H 54 5060
- Nr. 3033 Granat-Cordierit-Gneis, Hohlweg, 500 m NW von Staning, Bl. 6842 Miltach, R 45 5296 H 54 5068
- Nr. 3034 Cordierit-Sillimanit-Gneis, Steinbruch 600 m SE von Eck, Bl. 6843 Kötzing, R 45 7276 H 54 4716
- Nr. 3035 Biotit-Plagioklas-Blastomylonit, Steinbruch 400 m N von Höniggrub, Bl. 7045 Unterfrauenau, R 45 8640 H 54 2572
- Nr. 3036 Cordierit-Sillimanit-Gneis, Bischofshaube bei Bodenmais, Bl. 6944 Bodenmais, R 45 8224 H 54 3612
- Nr. 3037 Palit, an der Straße, 250 m NE von Kaltenbrunn, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9124 H 54 1568
- Nr. 3038 Diatexit, Steinbruch Richardsreuth, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9780 H 54 0196
- Nr. 3039 Perlgnais, Steinbruch am Ochsenberg, SE von Brotjacklriegel, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9084 H 54 0680
- Nr. 3040 Perlgnais, Steinbruch der Fa. Laschinger, Padling, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 8568 H 54 1308
- Nr. 3041 Körnelgneis, Steinbruch bei Krottenthal, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2972 H 54 4684
- Nr. 3042 Perlgnais, Steinbruch bei Krottenthal, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 2972 H 54 4684
- Nr. 3043 Körnelgneis, 500 m östlich Rannasäge, Bl. Untergriesbach, R 45 9097 H 54 0682
- Nr. 3044 Perlgnais, Steinbruch N Simmetsreuth am Ochsenberg, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9080 H 54 0686
- Nr. 3045 Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneis, Barbarastollen, Silberberg bei Bodenmais, Bl. 6944 Bodenmais, R 45 8210 H 54 3633

- Nr. 3046 Bänderanatexit, Ortsumgehung Spechting, Bl. 7145
Schöfweg, R 54 0360 H 53 8640
- Nr. 3047 Diatexit, Steinbruch Holzmühl, Bl. 6841 Roding,
R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3048 Augengneis, Vorkommen: Senfter bei Innervillgraten,
Ausservillgraten(Osttirol) 178/3
- Nr. 3049 Perlgneis, Saustall an der Straße Englmar-Viechtach,
Bl. 6942 Englmar, R 45 6068 H 54 3022
- Nr. 3050 Diatexit, S Gipfel am Saustall, Sattel a.d. Straße
Englmar-Viechtach, Bl. 6943 Viechtach, R 45 6290
H 54 3290
- Nr. 3051 Diatexit, Sattel a.d. Straße Englmar-Viechtach,
Bl. 6943 Viechtach, R 45 6290 H 54 3290
- Nr. 3052 Paragranodiorit, Bahneinschnitt W Arzling, Bl. 7143
Deggendorf, R 45 7064 H 54 1756
- Nr. 3053 Perlgneis, Autobahn Brückenbaustelle der Straßen-
überführung zwischen Walding und Atzing, 400 m E
Walding, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9454 H 53 9118
- Nr. 3054 Palit, alter aufgelassener Steinbruch bei dem Weiler
Vocking, SE Innerzell, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9510
H 54 1215
- Nr. 3055 Palit, Steinbruch der Fa. Beton-Dorn, am W-Hang des
Koxberges, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9766 H 54 1390
- Nr. 3056 Gneis, Straßenaufschluß, 400-500 m NW Rentpoldenreuth,
Bl. 7146 Grafenau, R 46 0486 H 54 0986
- Nr. 3057 Anatexit, Straßenaufschluß a.d. Straße Karlsbach-
mühle-Freyung, 300 m Bahnhof Karlsbach, Bl. 7247
Waldkirchen, R 53 9532 H 54 0452
- Nr. 3058 Diatexit, großer Steinbruch der Fa. Bayerische Hart-
stein A.G. Nürnberg, ca. 1 km NNE Richardsreuth, N
Waldkirchen, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9790 H 54 0210
- Nr. 3059 Hornblende-Diatexit, Straßenaufschluß E Fischhaus
gegenüber Straßenabzweigung nach Straßkirchen, an
der Straße Fischhaus-Büchlberg, Bl. 7346 Hutthurm,
R 45 0648 H 53 9188
- Nr. 3060 Cordieritführender anatektischer Gneis, großer alter
Steinbruch am Nordufer der Donau im Straßenabschnitt
zwischen Vilshofen und Hilgartsberg, Bl. 7345 Vils-
hofen, R 45 8596 H 53 9116
- Nr. 3061 Körnelgneis, Straßenaufschluß E Winkling, Bl. 6940
Wörth a.d. Donau

- Nr. 3062 Diatexit, Steinbruch Holzmühle bei Völling, Bl. 6841 Roding, R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3063 Diatexit, Steinbruch Holzmühle bei Völling, Bl. 6841 Roding, R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3064 Diatexit, Steinbruch Holzmühle bei Völling, Bl. 6841 Roding, R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3065 Diatexit, Steinbruch Holzmühl bei Völling, Bl. 6841 Roding, R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3066 Diatexit, Steinbruch Gumping, Bl. 6841 Roding, R 45 3807 H 54 4158
- Nr. 3067 Diatexit, Steinbruch Gumping, Bl. 6839 Nittenau, R 45 2345 H 54 4675
- Nr. 3068 Perlgneis, Achslacher Forststraße, 150 m unterhalb Gabelung Schusterwiese, Bl. 7043 Ruhmannsfelden,
- Nr. 3069 Perlgneis, Block 50 m oberhalb der Straße bei Pulvermühle, Straße Gotteszell-Achslach, Bl. 7043 Ruhmannsfelden
- Nr. 3070 Perlgneis, kleine Felsnase, 50 m N Kapelle, 5 km S Ruhmannsfelden, Bl. 7043 Ruhmannsfelden
- Nr. 3071 Metablastischer Gneis, kleiner Aufschluß an der Brücke oberhalb Irlmühl, Bl. 6941 Stallwang
- Nr. 3072 Perlgneis, alter Steinbruch bei Jubelheim, S Rattiszell, Bl. 6941 Stallwang
- Nr. 3073 Perlgneis, Block am Straßenrand, zwischen Bahnhof und Konzell und Gabelung Grub-Rattensberg, Bl. 6942 Englmar, R 45 5515 H 54 4040
- Nr. 3074 Perlgneis, kleiner Steinbruch am Ruselabsatz, Bl. 7144 Lalling, R 45 7820 H 54 1600
- Nr. 3075 Diatexit, Straßenaufschluß bei Ichendorf, Bl. 6942 Englmar
- Nr. 3076 Diatexit, Steinbruch Zimmersberg bei Ebersroith, Bl. 6940 Wörth a. d. Donau, R 45 3538 H 54 3757
- Nr. 3077 Diatexit, Bahn km 33,6, zwischen Falkenstein-Regen, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 3432 H 54 4004
- Nr. 3078 Gneis, Steinbruch alte Schlogräben, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3480 H 54 3002
- Nr. 3079 Gneis, Steinbruch alte Schlogräben, Bl. 6840 Reichenbach, R 45 3480 H 54 3002

- Nr. 3080 Diatexit, SW Falkenstein, Bau von Bad und Parkplatz,
Bl. 6940 Falkenstein, R 45 3538 H 54 3987
- Nr. 3081 Diatexit, Blöcke am Straßenrand, Kratzerholz, ca. 2
km NE Schneckenreuth, Bl. 6839 Nittenau
- Nr. 3082 Diatexit, SW Falkenstein, Bau von Bad und Parkplatz,
Bl. 6940 Falkenstein, R 45 3538 H 54 3987
- Nr. 3083 Diatexit, SW Falkenstein, Bau von Bad und Parkplatz,
Bl. 6940 Falkenstein, R 45 3538 H 54 3987
- Nr. 3084 Diatexit, SW Falkenstein, Bau von Bad und Parkplatz,
Bl. 6940 Falkenstein, R 45 3538 H 54 3987
- Nr. 3085 Körnelgneis, Steinbruch 100 m W Plitting, Bl. 6839
Nittenau, R 45 1887 H 54 4578
- Nr. 3086 Bändergneis, Felsen in Wulkendorf, Bl. 6839 Nittenau,
R 45 2134 H 54 4616
- Nr. 3087 Körnelgneis, Steinbruch Zimmersberg bei Eberroith,
Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 3538 H 54 3757
- Nr. 3088 Körnelgneis, Steinbruch SE Falkenstein, Bl. 6940
Wörth a.d. Donau, R 45 3661 H 54 4038
- Nr. 3089 Gneis, Steinbruch Gumping, Bl. 6839 Nittenau,
R 45 2345 H 54 4675
- Nr. 3090 Körnelgneis, Steinbruch Refberg, Bl. 6839 Nittenau,
R 45 2135 H 54 4206
- Nr. 3091 Körnelgneis, Steinbruch am Mühlberg, SW Hauzendorf,
Bl. 6839 Nittenau, R 45 1875 H 54 4282
- Nr. 3092 Gneis, Waldrand, 250 m SSE Heinzmühl, Bl. 6839
Nittenau, R 45 2405 H 54 4890
- Nr. 3093 Körnelgneis, Straßenaufschluß, 150 m W Schloß Bo-
denstein, Bl. 6839 Nittenau
- Nr. 3094 Körnelgneis, Straßenaufschluß, 150 m W Schloß Bo-
denstein, Bl. 6839 Nittenau
- Nr. 3095 Körnelgneis, Steinbruch Gumping, Bl. 6839 Nittenau,
R 45 2345 H 54 4675
- Nr. 3096 Körnelgneis, Felsaufschlüsse bei Schönstein, Bl.
6940 Wörth a.d. Donau, R 45 4482 H 54 3692
- Nr. 3097 Körnelgneis, Felsenaufschlüsse bei Schönstein, Bl.
6940 Wörth a.d. Donau, R 45 4482 H 54 3692
- Nr. 3098 Anatexit, Straßenaufschluß, 200 m SW Schweigdorf,
Bl. 6840 Reichenbach

- Nr. 3099 Körnelgneis, Felsenaufschlüsse bei Schönstein, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 4482 H 54 3692
- Nr. 3100 Anatexit, Straßenaufschluß, 200 m SW Schweigdorf, Bl. 6840 Reichenbach
- Nr. 3101 Anatexit, Straßenaufschluß, 200 m SW Schweigdorf, Bl. 6840 Reichenbach
- Nr. 3102 Cordieritgneis, Steinbruch Heilsberg, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 2857 H 54 3412
- Nr. 3103 Gneis, Bierscheider Mühle, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 3100 H 54 3150
- Nr. 3104 Diatexit, Steinbruch Heilsberg, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 2857 H 54 3412
- Nr. 3105 Diatexit, Steinbruch Heilsberg, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 2857 H 54 3412
- Nr. 3106 Diatexit, großes Perlbachtal, E P. 500.5 m, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 3595 H 54 3298
- Nr. 3107 Diatexit, großes Perlbachtal, E Schlößl, Bl. 6940 Wörth a.d. Donau, R 45 3575 H 54 3172

11.4. Verwitterungen und Zersatzgruse von saueren Metamorphiten

- Nr. 4001 Zersatz von Biotit-Plagioklas-Perlgneis, aufgelassener Steinbruch, Hintertausch, Bl. 7143 Deggen-dorf, R 45 7278 H 54 0775
- Nr. 4002 Biotit-Plagioklas-Gneisgrus, Ritzing, Grube im Hals-Aichaer Nebenpfahl, Bl. 7346 Hutthurm, R 45 9904 H 53 9274
- Nr. 4003 Zersatz von migmatischen Gneis, Wasserleitungs-bau 100 m W Gosting, ca. 2 km NW Lieblmühle, Bl. 7347 Hauzenberg, R 53 9306 H 53 8955
- Nr. 4004 Zersatz von blastomylonitischen Gneis, Straßenkurve der B 12, S Hüfteneck, am NE-Ostrand von Passau, Bl. 7446 Passau, R 46 0876 H 53 8414
- Nr. 4005 Grus von Hornblende-Diatexit, Straßenaufschluß Fischhaus, N kleiner Lauf des Rinnsals, Bl. 7346 Hutthurm, R 46 0648 H 53 9188
- Nr. 4006a Grus von Perlgneis (7 m Teufe), Autobahn Brücken-baustelle der Straßenüberführung zwischen Walding und Atzing, 400 m E Walding, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9454 H 53 9118

- Nr. 4006b Lehmiger Grus von Perlgneis (2 m Teufe), Autobahn Brückenbaustelle der Straßenüberführung zwischen Walding und Atzing, 400 m E Walding, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9454 H 53 9118
- Nr. 4007 Zersatz von Perlgneis, Autobahneinschnitt 100 m SW P. 550.5 m, Stierwald, 200 m WNW Haus Stierwald, 500 m W Weiler Ebersberg, Bl. 7345 Vilshofen, R 45 9534 H 53 9014
- Nr. 4008a Grus von Biotit-Plagioklas-Gneis, 100 m westlich der Autobahnüberführung der Straße Niedernhart-Schalding, Bl. 7346 Hutthurm, R 46 0074 H 53 8684
- Nr. 4008b Gelber toniger Grus von Biotit-Plagioklas-Gneis (1 m über 4008a), 100 m westlich der Autobahnüberführung der Straße Niedernhart-Schalding, Bl. 7346 Hutthurm, R 46 0074 H 53 8684
- Nr. 4008c Roter toniger Grus von Biotit-Plagioklas-Gneis (2 m über 4008a), 100 m westlich der Autobahnüberführung der Straße Niedernhart-Schalding, Bl. 7346 Hutthurm, R 46 0074 H 53 8684
- Nr. 4009 Zersatz von diatektischen Gneis, Bau des Sportzentrums Hutthurm, 500 m E Ortsmitte, Bl. 7446 Passau, R 46 0868 H 53 9358
- Nr. 4010 Diatexit-Grus (4 m Teufe), Sandgrube Oberhütten-sölden, 100 m SE P. 489 m, Bl. 7146 Grafenau, R 46 0005 H 54 1182
- Nr. 4011 Rotbrauner Grus aus Palit, Steinbruch Saunstein am W-Hang des Koxberges (P. 707 m), Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9766 H 54 1390
- Nr. 4012 Palit-Grus, Bau der Ostmarkstraße (B 85), S Eppenschlag, W Hungerberg, zwischen P. 591 und P. 638, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9556 H 54 1646
- Nr. 4013 Rotbrauner Palitzersatz, Fortsetzungsbau der Ostmarkstraße, 250 m SW P. 638 m, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9544 H 54 1616
- Nr. 4014 Zersatz von Anatexit (1 m über 3013), Autobahnbrücke Hammerbachtal, 2 Pfeilergruppe SE Bach, Bl. 7446 Passau, R 46 0256 H 53 8126
- Nr. 4015 Zersatz von Anatexit, Ortsende Passau, an der Innleite, S Krankenhaus bei Äpfelkoch gegenüber der Eterna Hemdenfabrik, Bl. 7446 Passau, R 46 0256 H 53 8133
- Nr. 4016a Zersatz von blastokataklastischen Biotit-Gneis, Steinbruch der Steinindustrie Rattenberg, Bl. 6942

Englmar, R 45 5515 H 54 4040

- Nr. 4016b Zersatz von blastokataklastischen Biotit-Gneis, Steinbruch der Steinindustrie Rattenberg, Bl. 6942 Englmar, R 45 5515 H 54 4040
- Nr. 4017a Grus von cordieritführendem Perlgneis, neuer Straßeneinschnitt SE Hochbruck, an der Straße Regen-Deggendorf, Bl. 7044 Regen, R 45 8115 H 54 1940
- Nr. 4017b Tiefgründiger Zersatz des cordieritführenden Perlgneis (loser Block), neuer Straßeneinschnitt SE Hochbruck an der Straße Regen-Deggendorf, Bl. 7044 Regen, R 45 8115 H 54 1940
- Nr. 4018 Zersatz von Perlgneis, Steinbruch Ochsenberg, N Simmetsreuth, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9080 H 54 0686
- Nr. 4019 Zersatz von Hornblende-Diatexit, Steinbruch Ochsenberg, N Simmetsreuth, Bl. 7245 Schöllnach, R 45 9080 H 54 0686
- Nr. 4020a Zersatz von Anatexit, Hausbau und Aushub knapp an der Heindlmühle, S Eisenbahnbrücke, SE Kachlet, Bl. 7446 Passau, R 46 0440 H 53 8263
- Nr. 4020b Oberste Zersatzlage aus Anatexitersatz, Hausbau und Aushub knapp an der Heindlmühle, S Eisenbahnbrücke, SE Kachlet, Bl. 7446 Passau, R 46 0440 H 53 8263

11.5. Basische Metamorphite

- Nr. 5001 Amphibolit, zwischen Kirchberg und Oberanschiessing, Bl. 7246 Tittling, R 45 0408 H 54 0476
- Nr. 5002 Basitscholle in Diatexit, Steinbruch Richardsreuth, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9780 H 54 0196
- Nr. 5003 Amphibolit, Steinbruch bei Haselbach, Bl. 7146 Grafenau, R 46 0236 H 54 0924
- Nr. 5004 Metabasit, alter aufgelassener Steinbruch bei dem Weiler Vocking, SE Innerzell, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9535 H 54 1235
- Nr. 5005 Metabasit(feinkörnig), Steinbruch am W-Hang des Koxberges (P. 707 m), NW Gehöft Saunstein N Schönberg, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9766 H 54 1390
- Nr. 5006 Metabasit(mittelkörnig), Steinbruch am W-Hang des Koxberges (P. 707 m), NW Gehöft Saunstein N Schönberg, Bl. 7145 Schöfweg, R 45 9766 H 54 1390

- Nr. 5007 Metabasit, Straßenaufschluß, 400-500 m NW Rentpoldenreuth, Bl. 7146 Grafenau, R 46 0486 H 54 0986
- Nr. 5008 Metabasit(feinkörnig), Straßenaufschluß an der Straße Karlsbachmühle-Freyung, 300 m Bahnhof Karlsbach, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9532 H 54 0452
- Nr. 5009 Metabasit, Straßenaufschluß an der Straße Schiefweg-Karlsbach, unterhalb des Weilers Raffelsberg, ca. 1 km NW Wotzmansreut, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9575 H 54 0272
- Nr. 5010 Metabasit, Steinbruch ca. 1 km NNE Richardsreuth, N Waldkirchen, Bl. 7247 Waldkirchen, R 53 9790 H 54 0210
- Nr. 5011 Amphibolit, Straßenaufschluß E Fischhaus, gegenüber Straßenabzweigung nach Straßkirchen, an der Straße Fischhaus-Büchlberg, Bl. 7346 Hutthurm, R 45 0648 H 53 9188
- Nr. 5012 Metabasit(klein- bis feinkörnig), großer alter Steinbruch am Nordufer der Donau, im Straßenabschnitt zwischen Vilshofen und Hilgartsberg, Bl. 7345 Vils-hofen, R 45 8596 H 53 9116

11. 6. Basische Magmatite

- Nr. 6001 Olivinbasalt, Steinmühle bei Waldsassen, Bl. 6039 Mitterteich, R 45 2000 H 55 3800
- Nr. 6002 Nephelinbasanit, Gommel-Berg bei Pleußen, Bl. 6039 Mitterteich, R 45 1925 H 55 3890
- Nr. 6003 Nephelinbasanit, Hirschentanz, Bl. 6039 Mitterteich, R 45 1437 H 55 3937
- Nr. 6004 Melilith-Olivinnephelinit, Basalthügel am Steinberg, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1312 H 55 5065
- Nr. 6005 Melilith-Olivinnephelinit, Steinschlag am Steinberg, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1333 H 55 5105
- Nr. 6006 Melilith-Olivinnephelinit, Heiligenberg am Steinberg, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1362 H 55 5155
- Nr. 6007 Melilith-Olivinnephelinit, Basalthügel am Steinberg (SE), Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1350 H 55 5050
- Nr. 6008 Olivinnephelinit, Kalvarienberg, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1533 H 55 4200
- Nr. 6009 Nephelinbasanit, Rehberg bei Konnersreuth, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1540 H 55 4115

- Nr. 6010 Olivinnephelinit, Ruhe-Berg, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 1297 H 55 4055
- Nr. 6011 Nephelinbasanit, Steinbruch NE von Grün, Bl. 5939 Waldsassen, R 45 2135 H 55 4418
- Nr. 6012 Nephelinbasanit, Kleiner Kulm (563 m), Bl. 6136 Kirchenlaibach, R 44 8800 H 55 2115
- Nr. 6013 Olivinnephelinit, Rauher Kulm (682 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 8930 H 55 2110
- Nr. 6014 Olivinnephelinit, Lerchen-Bühl Ost (494 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9056 H 55 2085
- Nr. 6015 Olivinnephelinit, Lerchen-Bühl West (494 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9056 H 55 2085
- Nr. 6016 Olivinnephelinit, Küh-Hübel (511 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9070 H 55 2132
- Nr. 6017 Olivinbasalt, Anzenberg (593 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9432 H 55 2576
- Nr. 6018 Olivinnephelinit, Schloßberg (641 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9637 H 55 2464
- Nr. 6019 Olivinnephelinit, Kusch bei Köglitz (559 m), Bl. 6137 Kemnath, R 44 9591 H 55 2416
- Nr. 6020 Olivinnephelinit, Aigner Kuppe (587 m), Bl. 6037 Ebnath, R 44 9400 H 55 2995
- Nr. 6021 Olivinbasalt, Naabberg, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0427 H 55 2347
- Nr. 6022 Olivinbasalt, Altes Schloß, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0392 H 55 2565
- Nr. 6023 Olivinnephelinit, Geißstein, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0870 H 55 2452
- Nr. 6024 Olivinnephelinit, Zainhammer, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0865 H 55 2508
- Nr. 6025 Olivinnephelinit, Zainhammer, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0862 H 55 2525
- Nr. 6026 Olivinnephelinit, Platte, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0967 H 55 2598
- Nr. 6027 Olivinnephelinit, Muckenthal, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0975 H 55 2757
- Nr. 6028 Olivinnephelinit, Hasen, Bl. 6138 Erbdorf, R 45 0904 H 55 2548

- Nr. 6029 Olivinnephelinit, Paß-Bühl, Bl. 6138 Erbendorf,
R 45 1070 H 55 2795
- Nr. 6030 Olivinnephelinit, Muckenthaler Bühl, Bl. 6138
Erbendorf, R 45 1033 H 55 2733
- Nr. 6031 Olivinnephelinit, Leinberg, Bl. 6138 Erbendorf,
R 45 0930 H 55 2634
- Nr. 6032 Nephelinbasanit, Armesberg, Bl. 6137 Kemnath, R 44
9624 H 55 2817
- Nr. 6033 Nephelinbasanit, Erdenwies-Ost, Bl. 6137 Kemnath,
R 44 9715 H 55 2855
- Nr. 6034 Nephelinbasanit, Zinsterberg, Bl. 6037 Ebnath,
R 44 9580 H 55 2942
- Nr. 6035 Nephelinbasanit, Parkstein, Bl. 6238 Parkstein,
R 45 0520 H 55 1050
- Nr. 6036 Olivinnephelinit, Basaltkuppe E Bahnhof Höchstädt
bei Thierstein, Bl. 5838 Selb, R 45 0710 H 55 5190
- Nr. 6037 Olivinnephelinit, Steinbruch Plößberg, Bl. 6038
Waldershof, R 45 0732 H 55 3185
- Nr. 6038 Nephelinbasanit, Schloßberg mit Ruine Neuhaus, Bl.
5838 Selb, R 45 1170 H 55 5266
- Nr. 6039 Olivinnephelinit, im Wald liegendes Basaltgestein,
am Nordhang des Plößberges, südlich Waldwiesen,
Bl. 6038 Waldershof, R 45 0707 H 55 3227
- Nr. 6040 Olivinnephelinit, Harlachberg, Bl. 6038 Waldershof,
R 45 0222 H 55 3235
- Nr. 6041 Olivinnephelinit, Geißbühl, östlich Güttern., Bl.
6038 Waldershof, R 45 1122 H 55 3003
- Nr. 6042 Olivinnephelinit, Basaltkuppe westlich Thierstein,
Bl. 5838 Selb, R 45 0745 H 55 5240
- Nr. 6043 Olivinbasalt, Steinbruch bei Fridau, östlich Brand,
Bl. 5938 Marktredwitz, R 45 1137 H 55 4206
- Nr. 6044 Olivinnephelinit, Schloßwald, Höhe Vogelberg, Bl.
5938 Marktredwitz, R 45 1115 H 55 4120
- Nr. 6045 Olivinnephelinit, Roßkopf, Bl. 6038 Waldershof,
R 45 0865 H 55 3590

L E B E N S L A U F

Name: Abbas Farzaneh

Geburtstag: 1.4.1937

Geburtsort: Teheran/Iran

Eltern: Mohammad-Hosseini Farzaneh, Polizei-Oberst
Derakhshandeh Farzaneh, geb. Sadughi

Schulen: 1944-1950 Volksschule Ebne Sina in Schiraz/Iran
1951-1956 Oberrealschule Schahpur in Babol/Iran

Studium: WS 1957/58 - SS 1961 im Fach Medizin an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Ärztliche Vorprüfung am 30.7.1959 mit Erfolg
abgelegt
Abbruch des Medizinstudiums ab WS 1961/62 aus
finanziellen und familiären Gründen
1964-1967 Chemie-Ingenieur-Studium in Darmstadt
Wiederaufnahme des Studiums ab SS 1970 an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
1975 Diplommineralogen-Hauptprüfung
Thema der Diplomarbeit: Ausarbeitung analy-
tischer Methoden zur Fluorbestimmung in Sili-
katmineralen und Gesteinen
Seit November 1975 Arbeit an der Dissertation

Berufsweg: Von 1968 bis 1973 tätig in der Forschung und
Entwicklung der Polymer-Chemie bei der Fa. Isar-
Rakoll Chemie eine Tochtergesellschaft der
Schering AG.
1971 Erfindung zur Modifizierung der Polyurethane
für Adhäsionszwecke, Patenterteilung im Inland
und 15 europäischen und außereuropäischen Ländern
Ab November 1975 wissenschaftlicher Mitarbeiter
der Universität München

Heirat: Ingeborg Farzaneh, geb. Wehrmann, am 6.2.1959

Kinder: Fatemeh, geb. am 2.12.1959; Amir-Mohammad, geb. am
6.9.1963; Schirin, geb. am 22.5.1968

